

ESCA-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN
CHEMISCHEN VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Josef Knecht
aus Hallenberg/Westf.

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

ESCA-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CHEMISCHEN VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)



Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Josef Knecht

aus Hallenberg/Westf.

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

ESCA-SPEKTROSKOPIE BEI
UNTERSUCHUNGEN AN
CHEMISCHEN VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)



Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am : 1.12.1976

Tag der mündlichen Prüfung am : 15.12.1976

Berichterstatter : Prof. Dr. G. Stork

Mitberichterstatter : Prof. Dr. K. Dehnicke

Meiner Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1975 bis November 1976 im Fachbereich Chemie der Universität Marburg unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. Stork

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer sei an dieser Stelle herzlich für seine freundliche Unterstützung und jederzeit gewährte wissenschaftliche Beratung und Anregung gedankt.

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeine theoretische Betrachtungen	4
2.1. Theorie der photoelektrischen Emission	4
2.2. Verschiebung der inneren Elektronen	8
2.2.1. Korrelation der chemischen Verschiebung mit der Oxydationszahl	9
2.2.2. Korrelation der chemischen Verschiebung mit der "modifizierten" Oxydationszahl	9
2.2.3. Korrelation der chemischen Verschiebung mit der Atomladung	10
2.2.4. Korrelation der chemischen Verschiebung mit den nach dem Potentialmodell berechneten Werten	11
2.2.5. Korrelation der chemischen Verschiebung mit thermodynamischen Daten	12
2.3. Sekundäre Effekte	14
2.3.1. Multiplett Splitting	14
2.3.2. Mehrelektronenprozesse	16
2.4. Quantitative Aspekte der ESCA-Spektroskopie .	18
3. Experimentelle Methoden	21
3.1. Gerätecharakteristik	21
3.2. Allgemeine experimentelle Probleme	23
3.3. Probenpräparation	25
4. Analyse der Daten	26
4.1. Glättungsmethoden	26
4.2. Fourier Analyse der Spektren	27
5. Strukturuntersuchungen und theoretische Be- trachtungen	33
5.1. ESCA-spektroskopische Untersuchungen an an- organischen Aziden	33
5.2. ESCA-spektroskopische Untersuchungen an Kobalt-Clustern	52
5.3. ESCA-spektroskopische Untersuchung eines Iridium-Schwefel Komplexes	61
und dessen Mono- und Dioxids	

5.4.	ESCA-spektroskopische Untersuchungen an RbAu- und CsAu-Verbindungen	69
5.5.	ESCA-spektroskopische Untersuchungen an organischen Ammoniumsalzen	72
6.	Oberflächenanalyse	77
6.1.	Untersuchungen an Zeolithen A	78
6.2.	Quantitative Analyse von Polymeren	90
6.3.	Untersuchungen an Rh - Katalysatoren	92
6.4.	Untersuchungen an Oxidelektroden	107
7.	Zusammenfassung	121
	Literaturverzeichnis	124

1. Einleitung und Problemstellung

Bei den in der Chemie am häufigsten angewendeten spektroskopischen Techniken wird die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Materie zur Bestimmung von Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz ausgenutzt. Dabei wird entweder die Schwächung der elektromagnetischen Strahlung durch den Stoff (Absorptionsspektroskopie) oder die von der Substanz emittierte elektromagnetische Strahlung (Emissionsspektroskopie) gemessen. Bis vor kurzem waren dies in der Elektronenspektroskopie die einzigen praktisch anwendbaren spektroskopischen Verfahren.

In jüngster Zeit hat die Elektronenspektroskopie eine große Bereicherung durch ein völlig neuartiges Verfahren erhalten, bei dem man die kinetische Energie der Photoelektronen mißt die beim Auftreffen von genügend energiereichen Photonen auf Materie emittiert werden. Bei diesem Verfahren wird also nicht die einen Elektronenübergang normalerweise begleitende elektromagnetische Strahlung gemessen, sondern die Elektronen selbst geben "Auskunft" über die energetischen Zustände der Substanz. Die Anfänge dieses Verfahrens gehen bis in die zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts zurück (1,2), praktische Bedeutung erlangte diese neue Art der Spektroskopie aber erst seit der Entwicklung von hochauflösenden Spektrometern durch K. Siegbahn (3). Je nach der Energie der anregenden Photonen gibt es zwei voneinander verschiedene Methoden. Werden die Elektronen von Röntgenstrahlen angeregt, so handelt es sich um die auf Siegbahn zurückgehende ESCA-Spektroskopie, bei der Anregung durch UV-Licht handelt es sich um die von Turner und Vilesov (4,5,6) entwickelte UV-Photoelektronenspektroskopie. Das Thema der vorliegenden Arbeit ist die ESCA-Spektroskopie. Auf die UV-Photoelektronenspektroskopie soll deshalb nicht weiter eingegangen werden.

Bis zum Erscheinen von Siegbahn's Monographie im Jahre 1967 (7) blieb die ESCA-Spektroskopie von der wissenschaftlichen Allgemeinheit unbeachtet. Seit dieser Zeit jedoch begann auf diesem Gebiet eine stürmische Entwicklung. Bereits im Jahre 1970 kam das erste kommerzielle ESCA-Spektrometer auf den Markt. Heute gibt es bereits ein halbes Dutzend Firmen, die ESCA-Spektrometer in ihrem Lieferprogramm anbieten.

Siegbahn gab der von ihm entwickelten spektroskopischen Methode den Namen ESCA als Abkürzung für "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis". Synonyme sind X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie, IEE-Spektroskopie von "Induced Electron Emission", oder auch PESIS als Abkürzung für "Photo Electron Spectroscopy of Inner Shells". Seit den grundlegenden Arbeiten von Siegbahn (7) ist eine große Anzahl von Übersichtsartikeln, von denen ich nur die allerwichtigsten zitieren kann, sowohl über die Theorie (8-14, 21), als auch über die Anwendungen (15-20, 22-27), erschienen.

Der Anfangsenthusiasmus für diese neue Form der Spektroskopie wurde im Laufe der Zeit wegen folgender experimenteller und instrumenteller Schwierigkeiten gedämpft:

1. Die chemische Verschiebung ist klein im Vergleich zur Linienbreite der anregenden Röntgenstrahlen und dem Auflösungsvermögen des Spektrometers.
2. Durch Oberflächenkontamination kann man Daten erhalten, die nicht repräsentativ für die Hauptmasse der zu untersuchenden Substanz sind.
3. Die Proben können sich bei der Röntgenbestrahlung im Ultrahochvakuum zersetzen.
4. Durch nicht reproduzierbare Aufladung der Probe wird ein zusätzliches Potential geschaffen, das die Photoelektronen unter Verlust eines Teils ihrer kinetischen Energie überwinden müssen.

Zweifellos steht die ESCA-Spektroskopie, besonders was die Anwendung auf chemische Probleme betrifft, noch am Anfang ihrer Entwicklung. Die röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie wird aber wohl in der metallorganischen und anorganischen Chemie die Rolle übernehmen, welche die UV-Photoelektronenspektroskopie bei dem an der Orbitaltheorie interessierten Chemiker innehat (20).

Im Jahre 1975 bekam der Fachbereich Chemie der Universität ein ESCA-Spektrometer. Wie bei allen spektroskopischen Verfahren ist es in der Anfangsphase wichtig, die Anwendungsmöglichkeiten der ESCA-Spektroskopie in den verschiedenen Bereichen der Chemie zu untersuchen.

Ich habe deshalb in der vorliegenden Arbeit sowohl anorganische als auch metallorganische Verbindungen vermessen.

Auch in der Untersuchung von organischen Verbindungen mit Heteroatomen, besonders solchen die einen von $I=1/2$ verschiedenen Kernspin haben, kann man mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie Informationen erhalten, die sonst nur schwer oder überhaupt nicht erhältlich sind. Um die Möglichkeiten der ESCA-Spektroskopie auf diesem Gebiet zu demonstrieren, habe ich eine Reihe von stickstoffhaltigen Heterocyclen untersucht.

Daneben sind auch die analytischen Fragestellungen, die mit der ESCA-Spektroskopie gelöst werden können, besonders interessant. Denn bei der Untersuchung von Oberflächen und von Katalysatoren verspricht die Röntgenphotoelektronenspektroskopie die Methode der Wahl zu werden. Ich habe deshalb in der vorliegenden Arbeit quantitative Oberflächenanalysen bei verschiedenen Zeolithen und Polymeren, sowie Messungen an Rhodium-Katalysatoren und Platinelektroden durchgeführt.

2. Allgemeine theoretische Betrachtungen

2.1. Theorie der photoelektrischen Emission

Der größte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Interpretation und Auswertung von Röntgenphotoelektronenspektren. Es gibt in der Literatur verschiedene Übersichtsartikel, die sich mit theoretischen Aspekten der ESCA-Spektroskopie beschäftigen (7,8,12,21). Ich will bei den theoretischen Betrachtungen eine kurze Zusammenfassung der für die vorliegende Arbeit wichtigen Aspekte geben.

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik lautet für freie Atome und Moleküle:

$$\text{Anfangsenergie} = \text{Endenergie}$$

$$h \cdot \nu + E_A = E_{\text{kin}} + E_E(k) \quad (1)$$

$h \cdot \nu$	= Photonenenergie
E_A	= Anfangsenergie des Atoms oder Moleküls
E_{kin}	= Kinetische Energie des Photoelektrons
$E_E(k)$	= Energie des Atoms oder Moleküls nach Emission eines Photoelektrons aus dem k-ten Orbital

Bei Atomen steht der Index k für nl oder nlj, während bei Molekülen k durch die Gesamtsymmetrie des Molekülorbitals festgelegt ist.

Die Energiestörungen des Teilchens im Ausgangszustand durch andere Faktoren als durch die Absorption des Röntgenquants (thermische Anregung, Photonenstöße, Stöße mit Photo- und Auger-Elektronen) sind klein im Vergleich zum Auflösungsvermögen des Spektrometers (0,5 eV), sodaß man für E_A einen einzigen Wert annehmen kann. Für den Endzustand $E_E(k)$ gilt dagegen diese Annahme nicht, da Relaxationsprozesse zu einer Unschärfe dieses Zustandes führen können (28). Die Vibrationsfeinstruktur des Molekülions ist in den UV-Photoelektronenspektren von Gasen klar zu erkennen. In den Röntgenphotoelektronenspektren ist sie selbst bei ESCA-Messungen an Gasen nicht aufgelöst.

Wenn das Elektron nach dem Beschuß mit Röntgenstrahlen das Atom mit einer kinetischen Energie E_{kin} verläßt, muß es nach dem Impulserhaltungssatz dem Atom eine Rückstoßenergie E_R

übertragen. Bei Spektrometern mit einem Bremspotentialanalysator ist E_R selbst bei leichten Atomen vernachlässigbar klein.

Die Bindungsenergie $E_b(k)$ des k -ten Elektrons ist definiert als die Energie die benötigt wird, das Elektron vom gebundenen Zustand ins Unendliche zu entfernen (29).

Die Bindungsenergie $E_b(k)$ ist also:

$$E_b(k) = E_E(k) - E_A \quad (2)$$

Damit kann man Gl.1 schreiben:

$$h \cdot \nu = E_{kin} + E_b^V(k) \quad (\text{Gase}) \quad (3)$$

V bedeutet, daß sich die Bindungsenergie auf das Vakuumniveau bezieht.

Bei festen Proben, die üblicherweise in der ESCA-Spektroskopie vermessen werden, muß ein mehr oder weniger guter elektrischer Kontakt mit dem Spektrometer vorhanden sein, um die Probe während der Photoelektronenemission auf einem genau bekannten Potential zu halten. Für den einfachsten Fall, nämlich eine metallische Probe in einem aus Metall gefertigten Spektrometer, zeigt Bild 1 die energetischen Verhältnisse.

Am absoluten Nullpunkt ist in einem Metall das Fermi-Niveau oder das chemische Potential der Elektronen E_F der höchste besetzte Zustand (30) (Abb.1). Diese Interpretation von E_F gilt auch in guter Näherung bei den experimentell verwendeten normalen Temperaturen.

Die Austrittsarbeit ist bei Festkörpern der Energieabstand zwischen Vakuum-Niveau und Fermi-Niveau (31). Sind die metallische Probe und das Spektrometer im thermodynamischen Gleichgewicht, so muß das chemische Potential der Elektronen (das Fermi-Niveau) bei Probe und Spektrometer gleich sein, denn sonst wäre ΔG der Reaktion



nicht gleich Null. Die entsprechenden Vakuumniveaus für Probe und Spektrometer müssen natürlich nicht gleich sein, sodaß

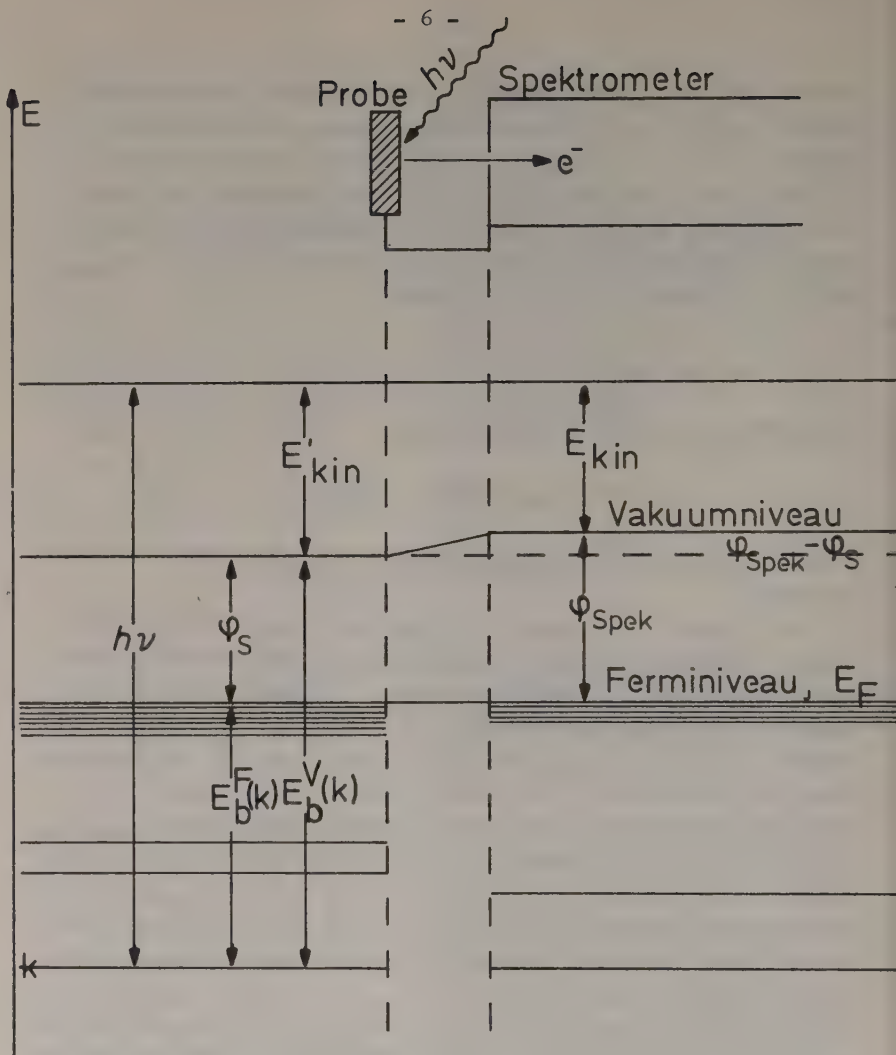


Abb.1 Energetische Verhältnisse für ein Metall im elektrischen Kontakt mit einem ESCA-Spektrometer.

Die Symbole sind im Text erklärt.

die Photoelektronen auf dem Weg von der Probenoberfläche ins Spektrometer ein Beschleunigungs- oder Bremspotential $\varphi_S - \varphi_{\text{Spek}}$ erfahren (Abb. 1), wobei φ_S die Austrittsarbeit der Elektronen aus der Probe und φ_{Spek} die Austrittsarbeit aus dem Spektrometermaterial ist. Die anfängliche kinetische Energie der Elektronen E'_{kin} an der Oberfläche der Probe wird zu E_{kin} innerhalb des Spektrometers.

$$E_{\text{kin}} = E'_{\text{kin}} + (\varphi_S - \varphi_{\text{Spek}}) \quad (5)$$

Für metallische Proben erhält man damit die Energiegleichung in der folgenden Form:

$$h \cdot \nu = E_{\text{kin}} + E_b^F(k) + \varphi_{\text{Spek}} \quad (6)$$

F bedeutet, daß sich die Bindungsenergie auf das Fermi-Niveau bezieht. Da man φ_S , die Austrittsarbeit der Probe, normalerweise nicht kennt, beschränkt man sich bei der Diskussion der Spektren auf die durch Gleichung 6 mögliche Aussage, d.h. man bezieht sich dabei auf das Fermi-Niveau. Für metallische Proben sind die auf das Fermi-Niveau bezogenen Bindungsenergien auch sehr praktische Größen, da das Fermi-Niveau leicht zu lokalisieren ist.

Für Halbleiter und Isolatoren ist es allerdings nicht so einfach das Fermi-Niveau zu lokalisieren. Es liegt irgendwo zwischen dem praktisch vollständig gefüllten Valenzband und dem fast leeren Leitungsband (30). Bei Nichtmetallen herrscht auch im allgemeinen kein thermodynamisches Gleichgewicht während der Photoemission. Denn durch den großen elektrischen Widerstand der Probe können die verlorengegangenen Photoelektronen nicht in ausreichendem Maße vom Spektrometer nachgeliefert werden. Weiterhin ist problematisch, daß die theoretischen Rechnungen an Halbleitern und Isolatoren sich normalerweise nicht auf das Fermi-Niveau sondern auf das Vakuumniveau beziehen. Augenblicklich werden die Bindungsenergien der inneren Elektronen, sowie die chemische Verschiebung auf das Fermi-Niveau bezogen, während die theoretischen Betrachtungen vom Vakuumniveau ausgehen. Der hierdurch bewußt begangene Fehler ist allerdings nicht so groß, wie man zunächst annehmen

könnte. Im Normalfall verlaufen nämlich die chemischen Verschiebungen in Festkörpern parallel zu denen in Gasen (32), sodaß man die bei gasförmigen Verbindungen gewonnenen theoretischen Erkenntnisse in der Interpretation der ESCA-Spektren von Festkörpern verwenden kann.

Bei der Photoelektronenemission werden aus der Probe Elektronen herausgeschlagen, diese lädt sich dadurch positiv auf. Durch eine solche Aufladung werden die Elektronen verzögert, bevor sie in das Spektrometer gelangen. Man mißt dadurch zu niedrige kinetische oder zu hohe Bindungsenergien. Diese Aufladung kann größer sein als die überhaupt meßbaren chemischen Verschiebungen eines Elements. Bei Berücksichtigung der Aufladung V_c gilt für die ESCA-Messung an Festkörpern:

$$h \cdot \nu = E_{\text{kin}} + E_b^F(k) + V_c + \varphi_{\text{Spek}} \quad (7)$$

Bei röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen ist es besonders wichtig, V_c zu berücksichtigen. Leider findet man heute noch immer wieder Arbeiten, die der Aufladung der Probe keine Aufmerksamkeit schenken.

2.2. Verschiebung der inneren Elektronen

Wenn sich die Elektronendichte in der Valenzschale eines Atoms ändert, muß gleichzeitig auch die Bindungsenergie der inneren Elektronen größer oder kleiner werden. Diese Änderung der Bindungsenergie läßt sich nach einem klassischen Modell berechnen. Als Ergebnis dieser Betrachtung, die in (12) ausführlich dargestellt ist, bleibt festzuhalten:

1. Für irgendwelche Verbindungen ist die chemische Verschiebung aller inneren Elektronen eines Atoms in erster Näherung gleich. Dies wurde durch eine detaillierte Studie von Fadley et.al. (50) an einer Reihe von Jodverbindungen bestätigt.
2. Die "Empfindlichkeit" der Bindungsenergie E_b der inneren Elektronen bezüglich der Ladung Q am betrachteten Atom ist ungefähr umgekehrt proportional zum Radius der Valenzschale. Die "Empfindlichkeit" nimmt also nach rechts und oben im Periodensystem der Elemente zu.

Dieses klassische Modell von Shirley zeigt, daß die Bindungsenergie der inneren Elektronen mit steigender positiver Ladung am betrachteten Atom zunimmt. Ich will nun einige Möglichkeiten erläutern, gemessene Bindungsenergien der inneren Elektronen mit anderen Größen zu korrelieren.

2.2.1. Korrelation der chemischen Verschiebung mit der Oxydationszahl

In den frühen Arbeiten über die Anwendung der ESCA-Spektroskopie in der Chemie wurde versucht, die chemische Verschiebung mit der Oxydationszahl zu korrelieren (33,34). Diese Korrelation ist, wie auch zu erwarten war, nur sehr grob. Oft kann sie nicht einmal als erste Orientierung dienen. Dies liegt hauptsächlich an der ziemlich willkürlichen Definition der Oxydationszahl.

2.2.2. Korrelation der chemischen Verschiebung mit der "modifizierten" Oxydationszahl

Um den vom physikalischen Standpunkt recht willkürlichen Charakter der Oxydationszahl ein wenig zu beseitigen, führte Siegbahn (7) eine "modifizierte" Oxydationszahl ein. Hierbei werden die Bindungselektronen folgendermaßen zwischen den miteinander verbundenen Atomen aufgeteilt:

Für Elektronegativitätsdifferenzen ($X_A - X_B$) größer als 0,5 - entsprechend einem ionischen Charakter der Bindung von mehr als 6% (siehe unten) - werden die Bindungselektronen entsprechend den Regeln zur Ermittlung der Oxydationszahl zwischen den miteinander verbundenen Atomen aufgeteilt. Ist die Elektronegativitätsdifferenz ($X_A - X_B$) kleiner als 1/2, so werden die Bindungselektronen im Molekül entsprechend den Regeln für die Ermittlung der formalen Ladung verteilt. Die so erhaltenen Zahlen für die Ladung eines Atoms werden "modifizierte" Oxydationszahlen genannt. Dieses Konzept beseitigt oft die "Sprünge" in den Oxydationszahlen. Nun ist klar, daß in Wirklichkeit solche abrupten Änderungen in der Elektronendichte eines Atoms, wie sie die Oxydationszahl widerspiegelt, natürlich nicht vorkommen. Entsprechend ist die Korrelation der chemischen Verschiebung mit der "modifizierten" Oxydationszahl besser als mit der üblichen Oxydationszahl.

2.2.3. Korrelation der chemischen Verschiebung mit der Atomladung

Die Bestimmung der Ladungsverteilung im Molekül ist eine recht schwierig zu lösende Aufgabe. Eine relativ einfache und doch in ihrer Anwendung auf die ESCA-Spektroskopie recht erfolgreiche Methode basiert auf der Resonanztheorie und dem von Pauling entwickelten Konzept des partiellen ionischen Charakters von Bindungen (42). Danach ist der ionische Charakter einer Bindung:

$$I = 1 - \exp(-0,25 (X_A - X_B)^2) \quad (9)$$

I = Ionischer Charakter der Bindung

X_A, X_B = Paulingsche Elektronegativitäten der Atome A und B

Daraus erhält man für die Ladung des Atoms A:

$$Q_A = q_A + \sum_{\text{Bindungen}} n \cdot I \quad (10)$$

Q_A = Ladung des Atoms A

q_A = Formale Ladung des Atoms A

n = Bindungsordnung

Allerdings muß man bei der strengen Durchführung dieses Verfahrens (42) die exakte Bindungslänge im Molekül und die einer reinen Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung kennen. Über die Bindungslängen kann man die Bindungsordnung n ermitteln.

Leider kennt man im Normalfall die Bindungslänge der Bindung zwischen den Atomen A und B nicht. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, hat Siegbahn (7) auf der Grundlage der Resonanztheorie ein einfaches Konzept entwickelt, die Bindungsordnung n zu bestimmen. Damit kann man über den ionischen Charakter der Bindungen auch die Partialladung an einem bestimmten Atom festlegen. Mit diesem Verfahren kann man bereits eine recht gute Korrelation zwischen der berechneten Atomladung und der gemessenen chemischen Verschiebung erhalten.

Eine den experimentellen Werten noch besser angepaßte Atomladung erhält man mit dem Konzept des Ausgleichs der Elektronegativitäten der bindenden Orbitale (35-39). Jolly und Berry haben die nach diesem Verfahren berechneten Atompara-

meter zur Bestimmung von Atomladungen (40,41) zusammengestellt. In diesen Arbeiten konnten sie auch die berechneten Ladungen mit den gemessenen chemischen Verschiebungen recht gut korrelieren.

MO-Rechnungen liefern eine strengere Technik für die Berechnung von Ladungsdichten in Molekülen. Verschiedene Arbeiten vergleichen durch quantenchemische Näherungsverfahren erhaltene Atomladungen mit den chemischen Verschiebungen. Dabei wurde u.a. nach den semiempirischen Verfahren EHMO (43), CNDO (8,43,44) und MINDO/3 (45) gerechnet. Die hierbei gefundenen Korrelationen zwischen berechneten und gemessenen Werten sind etwas, meist aber nicht gravierend, besser als bei den oben angeführten nicht quantenchemischen Rechnungen.

2.2.4. Korrelation der chemischen Verschiebung mit den nach dem Potentialmodell berechneten Werten

Die meisten der bisher aufgezählten Verfahren betrachteten, wenigstens in ihrer einfachsten Form, die chemische Verschiebung als ausschließlich von der Ladung am ionisierten Atom abhängig. Diese Annahme ist sicher eine grobe Vereinfachung der Wirklichkeit. Man erhält eine wesentliche Verbesserung des Zusammenhangs zwischen berechneter und gefundener chemischer Verschiebung, wenn man außer der Ladung am ionisierten Atom auch noch die an den anderen Atomen des Moleküls vorhandenen Ladungen in Rechnung stellt (8). Für die chemische Verschiebung erhält man nach diesem Modell:

$$\Delta E = k_A \cdot Q_A + \sum_{B \neq A} Q_B / R_{AB} \quad (11)$$

ΔE = Chemische Verschiebung am Atom A

k_A = mittlere Wechselwirkung zwischen einem inneren Elektron und einem Valenzelektron am Atom A. k_A repräsentiert etwa das Einzentren Coulomb-Integral zwischen einem inneren Elektron und dem Valenzelektron am Atom A (51).

Q_A = Ladungsdifferenz zwischen dem Atom A im Molekül und im Referenzsystem

Q_B = Ladung an den anderen Atomen des Moleküls

R_{AB} = Abstand zwischen dem Atom A und dem Atom B

Um die bei der Anwendung der Gl.11 evtl. auftretenden systematischen Fehler auszugleichen, schreibt man meist statt Gl.11 (8):

$$\Delta E = k \cdot Q_A + \sum_{B \neq A} Q_B / R_{AB} + 1 \quad (12)$$

In Gl.12 sind nun k und 1 justierbare Parameter, die durch Ausgleichrechnung der experimentellen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden.

Die Korrelation von experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungen ist bei zusätzlicher Berücksichtigung des Molekülpotentials wesentlich besser, als wenn man nur die Ladung am betrachteten Atom in Rechnung stellt. Die jeweilige Ladung am Atom A und den Atomen B kann nach einer der oben beschriebenen Methoden berechnet und in Gl.12 eingesetzt werden.

Will man den Begriff der Atomladung mit all seiner Problematik (näheres hierzu in (49)) überhaupt vermeiden, so kann man ESCA-Verschiebungen mit den Energieänderungen der inneren Elektronen aus ab initio Rechnungen vergleichen (8). Für die Anwendungen von ab initio Rechnungen auf Probleme der ESCA-Spektroskopie gibt es in der Literatur einige Beispiele (46, 47, 48). Allerdings kann man aus den auf diese Art durchgeführten Rechnungen wenig Einsicht in den Mechanismus der chemischen Verschiebung gewinnen. Außerdem ist die Rechenzeit derartig groß, daß eine breitere Anwendung dieses Verfahrens in der Praxis, zumindest zum jetzigen Zeitpunkt, völlig ausgeschlossen ist.

2.2.5. Korrelation der chemischen Verschiebung mit thermodynamischen Daten

Alle bisher beschriebenen Verfahren (bis auf die ab initio Rechnungen) versuchten, eine Beziehung zwischen der Atomladung bzw. dem Molekülpotential und der chemischen Verschiebung herzustellen. Jolly und seine Mitarbeiter entwickelten eine Methode zur Vorhersage der Bindungsenergie der inneren Elektronen, bei der sie nur thermochemische Daten verwendeten (52, 53). Die Grundlage der Methode ist das Prinzip der äquivalenten Atomrümpfe. Sie beruht auf der Approximation, daß

sich die Valenzelektronen eines Atoms mit einem Loch in einer inneren Schale genauso verhalten wie die Valenzelektronen des Atoms, dessen Ordnungszahl um genau eins größer ist. Als Beispiel soll die chemische Verschiebung der 1s Elektronen im N_2 und im NH_3 berechnet werden. Die Bindungsenergie der 1s Elektronen im N_2 ist:

$$N1s E_b(N_2) = \Delta H_f(NN^{\bullet+}) - \Delta H_f(N_2) \quad (13)$$

ΔH_f = Standardbildungsenthalpie

$N^{\bullet+}$ = Stickstoffion mit einem Loch in der inneren Schale

Entsprechend gilt bei der Ionisierung von NH_3 :

$$N1s E_b(NH_3) = \Delta H_f(N^{\bullet+}H_3) - \Delta H_f(NH_3) \quad (14)$$

Da nach diesem Verfahren O^{6+} und $N^{\bullet6+}$ äquivalent sind, kann man für die Gleichungen 13 und 14 schreiben:

$$N1s E_b(N_2) = \Delta H_f(NO)^+ - \Delta H_f(N_2) \quad (15)$$

$$N1s E_b(NH_3) = \Delta H_f(OH_3)^+ - \Delta H_f(NH_3) \quad (16)$$

Für die Verschiebung der 1s-Bindungsenergien erhält man aus Gl. 15 und 16 :

$$\begin{aligned} N1s E_b(N_2) - N1s E_b(NH_3) &= \Delta H_f(NO)^+ - \Delta H_f(N_2) \\ &\quad - \Delta H_f(OH_3)^+ + \Delta H_f(NH_3) \end{aligned} \quad (17)$$

Die nach diesem Verfahren berechneten Werte für die chemische Verschiebung stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein; oft sogar besser als die mit den aufwendigeren quantenchemischen Näherungsverfahren erhaltenen Ergebnisse.

Hat man aber erst einmal für eine Reihe von Verbindungen den Zusammenhang zwischen thermodynamischen Daten und gemessenen chemischen Verschiebungen bewiesen, so kann man umgekehrt

aus den experimentellen Verschiebungen bisher unbekannte thermochemische Werte gewinnen. Leider scheitert das Verfahren in vielen Fällen daran, daß zu wenig thermodynamische Daten bekannt sind.

2.3. Sekundäre Effekte

Unter dem Begriff "Sekundäre Effekte" faßt man in der Röntgenphotoelektronenspektroskopie all die Phänomene zusammen, die in spezifischen Eigenheiten der Substanz ihre Ursache haben und die sich nicht in der chemischen Verschiebung ausdrücken.

Wie ich bereits erwähnt habe, ist die Bindungsenergie eines Elektrons der k-ten Unterschale definiert als die Energiedifferenz zwischen dem System im Ausgangszustand und dem Zustand nach der Photoemission (Gl.2). Wenn also für das System mit einem Loch in der k-ten Unterschale mehr als ein einziger Endzustand möglich ist, muß die Bindungsenergie in mehreren Komponenten aufgespalten sein (29). Jede dieser Komponenten kann durch die Quantenzahlen der verschiedenen Endzustände charakterisiert werden. Wenn man davon ausgeht, daß der Ausgangszustand des Systems eine scharf definierte Energie hat, ist der Unterschied der verschiedenen Bindungsenergien gegeben durch:

$$\Delta E = E_E(k)_1 - E_E(k)_2 \quad (18)$$

Wegen der relativ geringen Auflösung der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (etwa 1 eV) kann man die Endzustände, die sich durch verschiedene Rotations- und Vibrationsniveaus unterscheiden, nicht getrennt im Spektrum sehen. Ich beziehe mich daher im Folgenden nur auf die Aufspaltung, die durch verschiedene Elektronenendzustände verursacht wird.

2.3.1. Multipllett Splitting

Wenn der Ausgangszustand eines Systems einen von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls J hat, kann das durch die Photoemission entstandene Loch mit J auf verschiedene Weise koppeln. Für das System sind dann zwei oder mehr verschiedene Endzustände möglich. Das Multipllett-Splitting, für das es bereits viele Beispiele gibt (54,55), soll an einem einfachen Modell erläutert werden.

Der Grundzustand des freien Mn^{2+} - Ions kann in der Russell-Saunders (L-S) Kopplung mit $3d^5 6S$ beschrieben werden. In diesem Zustand haben alle fünf 3d-Elektronen parallelen Spin.

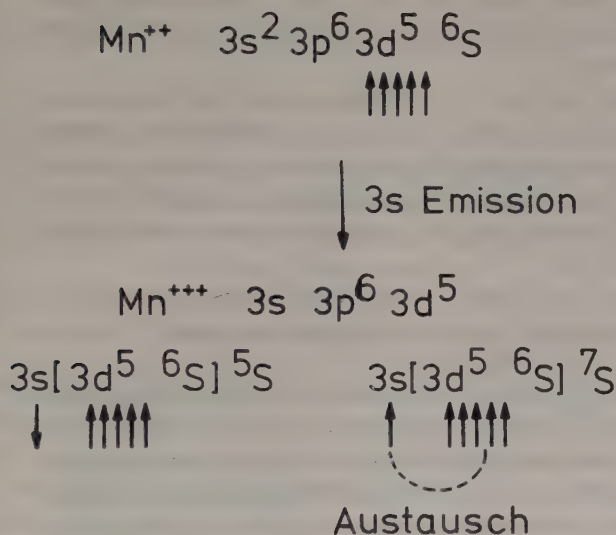


Abb.2 : Die verschiedenen Endzustände bei der 3s Photoemission eines Mn^{2+} - Ions

Wird bei der Photoemission ein 3s-Elektron aus dem Ion entfernt, so können nach Abb.2 zwei Endzustände auftreten, nämlich $3s 3d^5 5S$ oder $3s 3d^5 7S$. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zuständen ist, daß im $5S$ Zustand der Spin des verbleibenden 3s- Elektrons antiparallel, im $7S$ Zustand dagegen parallel mit den Spins der fünf 3d- Elektronen gekoppelt ist. Da die energieerniedrigende Austauschwechselwirkung nur zwi-

schen Elektronen mit parallelem Spin vorhanden ist, muß die Energie des $7S$ Zustandes geringer als die des $5S$ Zustandes sein (56). Die Intensitäten der Banden verhalten sich, entsprechend der Multiplizität wie 7:5. So kann man über die Aufspaltung der Bindungsenergie der s-Elektronen direkt die Spin-Eigenschaften der Valenzelektronen messen. Ähnliche Aufspaltungen treten auch bei den nicht -s-Elektronen auf. Ihre Interpretation ist allerdings weniger einfach als bei den s-Elektronen.

In den ESCA-Spektren von verschiedenen Verbindungen der schweren Metalle Th, U und Au tritt eine Aufspaltung der Photoelektronenbanden auf, die aber nicht mit einer Austauschwechselwirkung erklärt werden kann, denn die äußeren Schalen der ionisierten Atome sind bei den gemessenen Verbindungen vollständig gefüllt.

Man nimmt an, daß diese Aufspaltung von der verschiedenen Wechselwirkung des internen elektrostatischen Feldes mit den normalerweise entarteten $M = 3/2; 1/2; -1/2; -3/2$ Unterzuständen der $5p_{3/2}$ -Elektronen entsprechend dem Stark-Effekt herrührt (57). Diese Aufspaltung wird "Elektrostatisches Splitting" genannt und ist bis jetzt nur bei den schweren Elementen beobachtet worden. Es gibt aber noch keine auch quantitativ voll befriedigende Erklärung dieses Phänomens.

2.3.2. Mehrelektronenprozesse

Das Multiplett Splitting der Elektronen-Bindungsenergien konnte im Bild eines Einelektronen-Überganges während der Photoemission erklärt werden. Die jetzt zu besprechenden Vielelektronenprozesse sind mit der Anregung von zwei oder mehr Elektronen während des Photoemissionsprozesses verbunden. Bei den meisten Vielelektronenprozessen handelt es sich um Vorgänge, an denen nur zwei Elektronen beteiligt sind (21). Man kann zwei Typen von Zwei-Elektronen Übergängen unterscheiden, je nachdem ob sich das zweite Elektron in einem gebundenen Zustand ("shake-up") oder in einem ungebundenen Kontinuumszustand ("shake-off") befindet. Die entsprechenden Vorgänge lassen sich folgendermaßen darstellen:

Shake-up:

$$(nl)^q(n'l')^p \xrightarrow{h\nu} (nl)^{q-1} (n'l')^{p-1} (n''l'')^1 + \text{Photoelektron} \quad (19)$$

Shake-off:

$$(nl)^q(n'l')^p \xrightarrow{h\nu} (nl)^{q-1}(n'l')^{p-1}(E'_{kin} l'')^1 + \text{Photoelektron} \quad (20)$$

$(nl)^q$	= Unterschale aus der das Photoelektron kommt
$(n'l')^p$	= Weiter außen gelegene Unterschale, aus der das zweite Elektron angeregt wird
$(n''l'')^1$	= Zustand des zweiten angeregten Elektrons nach der Photoemission
$(E'_{kin} l'')^1$	= Zustand des durch den "Shake-off" Prozess herausgeschleuderten Photoelektrons

Da sowohl der shake-up, als auch der shake-off Prozess Energie benötigt, wird die kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons erniedrigt und damit scheinbar dessen Bindungsenergie E_b erhöht. Die Mehrelektronenprozesse führen also zu einer Satellitenstruktur auf der Seite höherer Bindungsenergie der Ein-Elektronen XPS-Bande. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Mehrelektronenprozeß ist abhängig von der Photonenenergie $h\nu$ und der Bindungsenergie E_b des Photoelektrons (29). Sie nimmt zu von Null für $h\nu = E_b$ bis zu einem konstanten Wert, wenn $h\nu$ ein Mehrfaches der Bindungsenergie ist. So hat die Wahrscheinlichkeit der Mehrelektronenprozesse bei einer Energie der Röntgenquanten von ungefähr $h\nu = 1,5$ keV ein Maximum für Bindungsenergien der Elektronen, die kleiner als etwa 500 eV sind.

In Termen der Quantenmechanik können die Zweielektronenprozesse folgendermaßen beschrieben werden (29):

Gesamtübergang:

$$\psi_A(N) \xrightarrow{h\nu} \psi_E(N-1)_j \cdot \psi_c \quad (21)$$

Ein-Elektronenübergang:

$$\psi_k \longrightarrow \psi_c \quad (22)$$

$$\psi_{n1} \longrightarrow \psi_{n'1'} \quad (23)$$

- $\psi_A(N)$ = Gesamtwellenfunktion des Systems vor der Photoemission
- $\psi_E(N-1)_j$ = Gesamtwellenfunktion nach dem Zweielektronenprozeß. Der Index j gibt die speziellen Werte von n' und $1'$ an.
- ψ_c = Photoelektronenzustand im Kontinuum
- ψ_{n1} = Ausgangsorbital des zweiten Elektrons
- $\psi_{n'1'}$ = Endorbital des zweiten Elektrons

Ist $\psi_{n'1'}$ ein gebundener Zustand, so handelt es sich um ein "shake-up" Elektron, ist es dagegen ein Kontinuumszustand, so spricht man von einem "shake-off" Elektron. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Zustandes, bei dem sich das zweite Elektron in $\psi_{n'1'}$ befindet, ist (58):

$$P_j = |\langle \psi_{n'1'} | \psi_{n1} \rangle|^2 \quad (24)$$

$\langle \psi_{n'1'} | \psi_{n1} \rangle$ = Überlappungsintegral der beiden Funktionen $\psi_{n'1'}$ und ψ_{n1}

Als angenäherte Ein-Elektronen Auswahlregel erhält man:

$$\Delta l = l - l' = 0 \quad (25)$$

2.4. Quantitative Aspekte der ESCA-Spektroskopie

Die erste quantitative ESCA-Messung wurde bereits im Jahre 1951 an einer Gold-Silber Legierung durchgeführt (59). Es dauerte aber noch längere Zeit, bis die apparativen und theoretischen Grundlagen so weit entwickelt waren, daß die Ergebnisse auch in quantitativer Hinsicht zufriedenstellen konnten.

Für eine unendlich dicke Probe (in Bezug auf die Austrittstiefe der Elektronen) ist die Intensität der Bande des j-ten Photoelektrons (26):

$$I_j = K_j \cdot \sigma_j \cdot N_j / S_j \quad (26)$$

I_j = Intensität der j-ten Photoelektronenbande

K_j = Empfindlichkeit des Instruments bezüglich der kinetischen Energie der Photoelektronen

σ_j = Elementempfindlichkeit

N_j = Konzentration der betrachteten Atome

S_j = Unelastischer Elektronenstreuoeffizient für das j-te Photoelektron

Für die meisten Spektrometer ist der genaue Wert von K_j nicht bekannt, sodaß man die absolute Intensität nicht nach Gl.26 berechnen kann. Es wurde allerdings für ESCA-Spektrometer mit Bremspotentialanalysator empirisch gefunden (26), daß sich die Abhängigkeiten von der kinetischen Energie der Photoelektronen bei K_j und S_j in Gl.26 praktisch gegenseitig aufheben. Auch das ESCA-3, mit dem ich die Messungen gemacht habe, hat einen Bremspotentialanalysator. Für meine Untersuchungen galt Gl.26 in der Approximation:

$$I_j = A \cdot \sigma_j \cdot N_j \quad (27)$$

A = Probenspezifische Konstante

Die Stabilität der Röntgenröhre ist bis jetzt in der ESCA-Spektroskopie noch wesentlich geringer, als z.B. in der Röntgenfluoreszenzanalyse. Nun lassen sich aber die bei der quantitativen Analyse durch die geringere Röhrenstabilität und die Rauigkeit der Oberfläche bedingten Ungenauigkeiten dadurch weitgehend umgehen, daß man das Verhältnis der Intensitäten zweier von verschiedenen Elementen herrührenden Photoelektronenbanden bildet. Daraus erhält man dann für das Verhältnis der Konzentration der beiden Elemente:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{I_i \cdot \sigma_j}{I_j \cdot \sigma_i} \quad (28)$$

In diesem Zusammenhang ist es noch wichtig, darauf hinzuweisen, daß es bei ähnlichen kinetischen Energien der Photoelektronen i und j gar nicht notwendig ist, anzunehmen, daß sich die Energieabhängigkeit von S_j und K_j in Gl.26 gegenseitig aufhebt. Denn in diesem Fall folgt Gl.28 direkt aus Gl.26, da $S_i = S_j$ und $K_i = K_j$ ist.

Als erste grobe Näherung gilt für die Elementempfindlichkeiten (7):

$$\sigma = c \cdot Z^4 \lambda^3 + b \quad (29)$$

c, b = Konstanten

Z = Ordnungszahl

λ = Wellenlänge

Das erste Glied kann mit der photoelektrischen Absorption, das zweite mit der Streuung identifiziert werden.

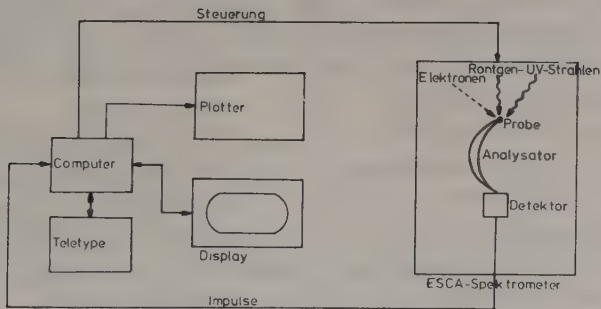
Bessere Werte für σ_j erhält man aus den von Scofield (61) berechneten photoelektrischen Wirkungsquerschnitten. Die besten Ergebnisse liefern aber immer noch die experimentell bestimmten Elementempfindlichkeiten (62-68).

3. Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt will ich nur einen kurzen Abriß der Probleme geben, die bei den Messungen mit dem Spektrometer ESCA-3 der Fa. Vacuum Generators auftreten. Wegen der allgemein in der ESCA-Spektroskopie sich ergebenden experimentellen Probleme sei auf die Literatur verwiesen (7,8,16,26,69-71).

3.1. Gerätecharakteristik

Alle Messungen wurden mit dem Röntgenphotoelektronen-Spektrometer ESCA-3 der Fa. Vacuum Generators, England, durchgeführt. Abb.3 zeigt ein Blockschema des Gerätes.



Blockdiagramm eines rechnergesteuerten ESCA-Spektrometers

Abb.3 Blockdiagramm des Röntgenphotoelektronen-Spektrometers ESCA-3

Als Anregungsquellen dienen eine Elektronenkanone zur Anregung von Auger-Elektronen, eine HeI - HeII Lampe für die Aufnahme von Valenzbandspektren der Festkörper und eine Röntgenröhre mit umschaltbarer Al- bzw. Mg-Anode. Die Röntgenröhren wurden mit unterschiedlicher Leistung betrieben, je nach der Empfindlichkeit der zu vermessenden Substanz. Das Röhrenspektrum besteht außer dem Kontinuum hauptsächlich

aus dem nicht aufgelösten $K\alpha_{1,2}$ -Dublett, resultierend vom $2p_{1/2,3/2} \longrightarrow 1s$ Übergang in der metallischen Anode. Für Mg und Al haben diese Röntgenstrahlen die Energien:

$$\text{Mg } K\alpha_{1,2} : 1253,6 \text{ eV}$$

$$\text{Al } K\alpha_{1,2} : 1486,6 \text{ eV}$$

Im Röhrenspektrum treten Satellitenbanden auf, die vom $2p \longrightarrow 1s$ Übergang in doppelt oder dreifach ionisierten Atomen herühren. Die intensivsten Satelliten sind die $K\alpha_{3,4}$ -Röntgenstrahlen, deren Energie bei beiden Elementen um etwa 10 eV größer ist als die der $K\alpha_{1,2}$ -Strahlen. Die Intensität der Satelliten beträgt bei Mg 14%, beim Al 10,8% der Intensität der $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung (72). Sie geben einen charakteristischen Doppelpeak, der in der kinetischen Energie um ungefähr 10 eV über dem der $K\alpha_{1,2}$ -Bande liegt. Die $K\alpha_{5-8}$ - und $K\beta$ -Strahlen sind so intensitätsschwach (etwa 1% der $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung), daß man im Spektrum die durch sie verursachten Photoelektronenbanden kaum sehen kann.

Die Halbwertsbreite der $K\alpha_{1,2}$ -Strahlen ist gegenwärtig die untere Auflösungsgrenze in Spektrometern. Sie beträgt etwa 0,7 eV für Mg $K\alpha_{1,2}$ und 0,9 eV für Al $K\alpha_{1,2}$ (16). Um die in der Röntgenröhre in großer Zahl vorhandenen Streuelektroden aus der Analysatorkammer fernzuhalten, befindet sich zwischen Röhre und Kammer ein dünnes Aluminiumfenster.

Die von der Probe emittierten Photoelektronen werden von einem halbkugelförmigen elektrostatischen Bremspotentialanalysator nach ihrer kinetischen Energie analysiert. Bei diesem Typ müssen die Elektronen ein Bremspotential durchlaufen, bevor sie in den Analysator gelangen. Dieses Bremspotential wird bei der Aufnahme eines Spektrums verändert, während die Spannung zwischen den Analysatorplatten konstant bleibt. Die mit einem vorgeschalteten Bremspotential versehenen Analysatoren haben gegenüber den anders konstruierten Analysatoren den großen Vorteil, daß die absolute Auflösung ΔE_{kin} bereits bei einer nicht so großen relativen Auflösung $\Delta E_{\text{kin}}/E_{\text{kin}}$ sehr gute Werte erreicht. Bei Bremspotentialanalysatoren bleibt die absolute Auflösung praktisch über den ganzen Spektralbereich unverändert.

Der Detektor ist ein Sekundärelektronenvervielfacher vom kontinuierlichen Typ.

Zur Steuerung des ESCA-Spektrometers dient ein angeschlossener PDP-8/E Rechner der Fa. Digital Equipment Corporation mit Magnetbandeneinheiten zur Speicherung der Spektren und Programmen zur Verarbeitung der bei der Messung angefallenen ESCA-Daten. Ein- und Ausgabemedien des Rechners sind die Teletype und das Display. Vom Rechner wird ein Plotter gesteuert, der auf Befehl die ESCA-Spektren ausplottet.

Im Vergleich zum Handbetrieb bietet die Rechnersteuerung des Spektrometers neben vielen anderen Vorteilen (genaue Lokalisierung der Photoelektronenbanden, Verkürzung der Aufnahmezeit eines Spektrums, keine Linienasymmetrie durch Analogglättung, usw.), die Möglichkeit, nach dem Multiple Scan Verfahren zu arbeiten. Beim mehrfachen Durchlauf eines Spektrums nimmt das Signal mit der Anzahl n der Durchläufe, das elektromagnetische Rauschen aber nur mit $\sqrt{n}$ zu. Das Signal/Rausch Verhältnis verbessert sich also mit $1/\sqrt{n}$.

Beim Multiple Scan Verfahren gibt es zwei Möglichkeiten, die Daten zu akkumulieren.

1. Scan 1, Region 1; Scan 2, Region 1; ... Scan n , Region 1;
Scan 1, Region 2; ... usw.
2. Scan 1, Region 1; Scan 1, Region 2; ... Scan 1, Region m ;
Scan 2, Region 1; ... usw.

Vom Standpunkt der Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses sind beide Arten der Spektrenakkumulation äquivalent. Die Variante 2 hat gegenüber Variante 1 noch den Vorteil, irgendwelche instrumentellen Drifts oder Veränderungen der Probenzusammensetzung gleichmäßiger in den Spektren aller Regionen wiederzugeben.

3.2. Allgemeine experimentelle Probleme

Bei den allgemein bei ESCA-Messungen auftretenden Problemen will ich nur auf die Oberflächenkontamination, die Probenaufladung und die Linienbreite eingehen.

An das Vakuum in der Analysatorkammer sind zwei Forderungen zu stellen:

1. Die mittlere freie Wegstrecke der Elektronen muß groß sein im Vergleich zum Abstand Probe-Detektor.
2. Die Probe muß lange genug sauber bleiben, um eine oberflächliche Verunreinigung während der Meßzeit zu vermeiden.

Bei einem Haftkoeffizient der meisten Gase von weniger als 10^{-3} (73) werden beide Forderungen mit einem Vakuum von 10^{-7} Torr gut erfüllt. Bei diesem Druck hat man etwa 1 Stunde Zeit, die Probe unter sauberen Bedingungen zu vermessen.

Im ESCA-3 erreicht man durch die Öl-Diffusionspumpen und mit flüssigem Stickstoff beschickte Kühlfallen unter günstigen Bedingungen ein Endvakuum von 10^{-10} Torr. Während der Messungen war der Druck in der Analysatorkammer meist 10^{-9} Torr oder geringer. Bis auf das von den Diffusionspumpen herrührende Öl war bei den Messungen kaum eine Oberflächenkontamination zu beobachten. In vielen Fällen ist die Probe aber bereits oberflächlich durch die Laboratoriumsatmosphäre verunreinigt. Die Dateninterpretation ist immer mit entsprechender Vorsicht durchzuführen. Das Einschleusen der Probe vom Atmosphärendruck geschieht durch die Präparationskammer mit einer Argon-Ionen Kanone zur Reinigung der Probe und einem Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse.

Eine der größten Fehlerquellen bei der ESCA-Spektroskopie ist die Aufladung der Probe. Hierdurch ist eine genaue Bestimmung der Bindungsenergie der Photoelektronen nur sehr schwierig möglich. Da sich eine positive Aufladung der Probe selten ganz vermeiden läßt, hilft man sich durch Kalibrierung des Spektrums. Im Prinzip kann man die Kalibrierung nach einer der folgenden drei Methoden durchführen:

1. Kalibrierung durch auf die Probe aufgedampfte Substanz.
Ich habe bei praktisch allen nach diesem Verfahren durchgeführten Messungen die C 1s-Bande des Pumpenöls als Kalibrierungslinie genommen. Die Bindungsenergie dieser Photoelektronen ist 285 eV (74). Von Johansson et.al. (74) ist noch eine ganze Reihe von anderen zur Kalibrierung geeigneter Materialien genau vermessen worden.
2. Kalibrierung durch Zumischen einer Substanz, von der die Lage der Photoelektronenbande genau bekannt ist ("Internal mixing").
3. Kalibrierung über eine Photoelektronenbande, die von der zu untersuchenden Substanz selbst herrührt. Man muß allerdings sicher sein, daß die chemische Umgebung dieses Elements in den unterschiedlichen Verbindungen unverändert bleibt. Bei diesem Verfahren

wird auch der evtl. die Meßergebnisse verfälschende Beitrag der unterschiedlichen Gitterpotentiale eliminiert.

Die Beiträge zur Linienbreite der ESCA-Banden lassen sich zu Gl.29 zusammenfassen (16):

$$\Delta^2 = \Delta_B^2 + \Delta_X^2 + \Delta_K^2 + \Delta_W^2 \quad (29)$$

Δ_B = Natürliche Linienbreite, welche die Lebensdauer des angeregten Zustandes reflektiert ($\Delta E \Delta t \geq h/4\pi$). Parrat (75) gibt eine Reihe von Werten für Δ_B an.

Δ_X = Breite der anregenden Röntgenstrahlung.

Δ_K = Verbreiterung durch den Analysator. Δ_K ist für Analysatorspannungen gleich oder kleiner 10 V fast gleich Null.

Δ_W = Festkörperverbreiterung; Δ_W ist etwa 0,3 - 0,4 eV (69).

Im allgemeinen liefern Δ_X und Δ_W den größten Beitrag zur gemessenen Linienbreite.

3.3. Probenpräparation

Die zu vermessende Substanz muß sich während der Messungen im festen Zustand befinden. Im allgemeinen vermißt man die Festkörper direkt, während man Flüssigkeiten und Gase auf den kühlbaren Probenhalter kondensiert.

Die Probe kann entweder auf ein Goldgitter gepreßt, oder mit doppelt klebendem Tesaband auf dem Probenhalter befestigt werden. Es erfordert einige Erfahrung, die normalerweise nichtleitende Probe so auf dem Probenhalter zu befestigen, daß der elektrische Kontakt zum Halter überall gleich gut ist. Wenn dies nicht gelingt, lädt sich die Probe unterschiedlich auf und man erhält durch diese unterschiedliche Aufladung stark verbreiterte Banden.

4. Analyse der Daten

Bei der Messung mit einem Röntgenphotoelektronen-Spektrometer treten u.a. folgende Probleme auf:

1. Verglichen mit anderen modernen spektroskopischen Techniken ist die Datenrate klein.
2. Es treten oft Fälle von sich überlappenden Peaks auf, die in einem breiten Peak resultieren. Hier ist die Entfaltung der Spektren die einzige Methode, Informationen über die in der Bande enthaltenen Singletts zu erhalten. Eine Glättung des Spektrums und Fourier-Transformations-Entfaltung können nur mit einem Rechner durchgeführt werden.

Um diese und auch andere Mängel der ESCA-Spektroskopie möglichst auszugleichen, ist es sinnvoll, ein Röntgenphotoelektronen-Spektrometer in Verbindung mit einem Rechner zu betreiben. Eine Reihe von Softwareprogrammen erleichtert die Verarbeitung der ESCA-Daten. Ich will kurz die Möglichkeiten aufzählen, die durch das Datensystem 3040 gegeben sind. Wegen ihrer Wichtigkeit will ich die Glättungsmethoden sowie die Kurvenanalyse und Kurvensynthese ausführlicher besprechen.

Mit dem Datensystem 3040 der Fa. Vacuum Generators kann man u.a. folgende Operationen ausführen:

1. Aufnahme der Daten vom Spektrometer
2. Begrenzte Steuerung des Spektrometers
3. Verarbeitung der Spektren am Display
4. Untergrundsubtraktion
5. Addition und Subtraktion zweier Spektren voneinander
6. Entfaltung der Spektren
7. Kurvensynthese
8. Satellitensubtraktion
9. Rekalibrierung der Spektren

4.1. Glättungsmethoden

Am einfachsten arbeitet eine Drei-Punkt Glättung, die man am Display fast beliebig oft wiederholen kann. Sie verwendet folgenden Algorithmus:

$$B' = \frac{A + 2B + C}{4} \quad (30)$$

B' = Wert des Datenkanals B nach Glättung

Für ein aus sieben Kanälen bestehendes Spektrum erhält man:

Alter Wert	Wert nach Glättung
A	A
B	$B' = (A + 2B + C)/4$
C	$C' = (B + 2C + D)/4$ (31)
D	$D' = (C + 2D + E)/4$
E	$E' = (D + 2E + F)/4$
F	F

Außer dem ersten und dem letzten wird jeder Datenkanal des Spektrums geglättet.

Weiterhin kann man die Glättung auch mit einem quadratischen Polynom durchführen. Das Ausgleichspolynom wird wahlweise für eine Kombination von 3, 5, 7 oder 9 Punkten berechnet. Da das Ausgleichspolynom quadratisch ist, bleiben bei einer Drei-Punkt Glättung die Werte der Datenkanäle unverändert.

Bei unkritischer Verwendung der Glättungsmethoden können Banden vorgetäuscht werden, die in Wirklichkeit überhaupt nicht vorhanden sind. Ein Beispiel hierzu geben die Abbildungen 4 und 5.

An dem ungeglättetem Spektrum sieht man, daß sich außer einem starken Untergrundrauschen nur ein leichter Anstieg des Spektrums in Richtung höherer Bindungsenergie andeutet. Durch eine fünfmal hintereinander durchgeführte Drei-Punkt Glättung (Abb. 5) erhält man eine Fülle von Banden, die mit Sicherheit nur vorgetäuscht sind.

4.2. Fourier Analyse der Spektren

Ein Entfaltungsprogramm zeigt im Idealfall dem Benutzer ein Spektrum, das er mit einer um den Faktor 1,5 bis 2 verbesserten Auflösung erhalten hätte. Nun ist die Verbesserung der Auflösung durch Transformationstechniken immer ein wenig suspekt geblieben, weil man weiß, daß die erhaltenen Ergebnisse nicht völlig eindeutig sind (76). Einige Gerätehersteller haben die Methode in Verruf gebracht, indem sie in ihren Anzeigen eine "hochauflösende Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

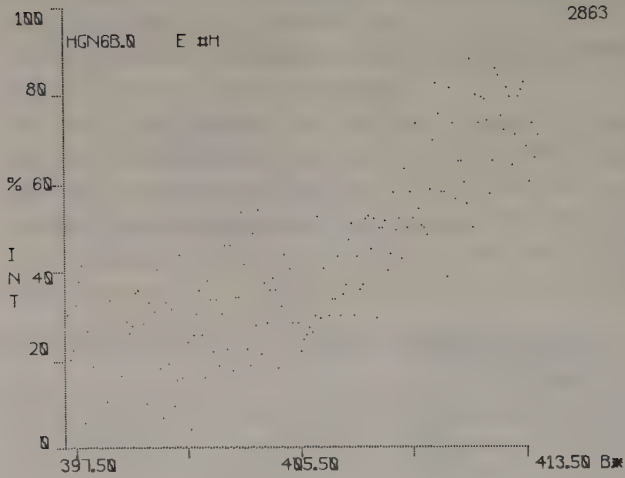


Abb.4 Ungeglättetes Spektrum

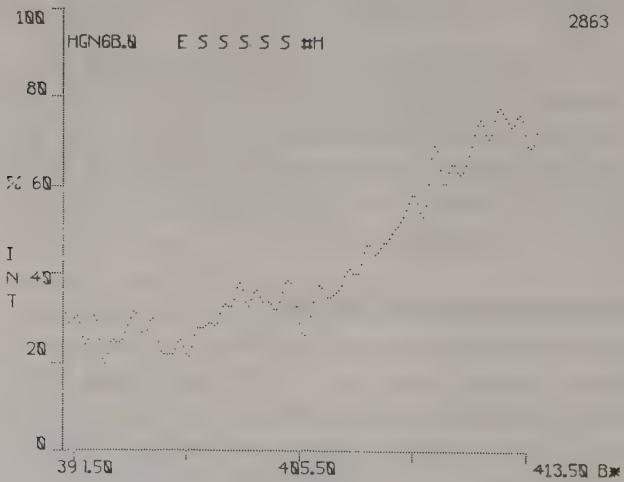


Abb.5 Spektrum der Abb.4 nach fünfmaliger Drei-Punkt Glättung

ohne die Nachteile eines Monochromators" versprechen.

Die mathematischen Grundlagen der Fourier-Transformationstechniken sind in der Literatur ausführlich beschrieben (77-80). Die natürliche Linienform eines Signals in der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie soll durch $f(x)$ repräsentiert werden, wenn x die kinetische Energie der Photoelektronen ist. Die in Wirklichkeit beobachtete Linienform, $g(x)$, ist dann die Faltung von $f(x)$ mit einer äußeren Verbreiterungsfunktion $k(x)$. Letztere ist selbst wieder eine Faltung der individuellen Verbreiterungsfunktion $k_1(x)$ und $k_2(x)$, die mit der endlichen Linienbreite der Anregungsstrahlung, bzw. der Verbreiterung durch das Analysatorsystem zusammenhängen (81). Dann gilt für $g(x)$:

$$g(x) = f(x) \circ k(x) \quad (32)$$

$g(x)$ = Gemessene Signalform

$f(x)$ = Natürliche Signalform

$\circ$ = Faltungsoperator

Der Faltungsoperator faltet zwei Funktionen gemäß Gl.33:

$$a(x) \circ b(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(x') \cdot b(x-x') dx' \quad (33)$$

Entsprechend gilt für $k(x)$:

$$k(x) = k_1(x) \circ k_2(x) \quad (34)$$

Man darf im strengen Sinne die Gleichungen 32 und 34 nur dann anwenden, wenn die experimentell bedingte Funktion $k(x)$ unabhängig von dem Punkt y ist, an dem man die spektrale Verteilung betrachtet. In Wirklichkeit ändert sich die Halbwertsbreite der Gaußfunktion $f(x)$ mit der kinetischen Energie der Elektronen, sodaß man den Faltungsprozeß der Gl.32 zur folgenden Gleichung verallgemeinern muß:

$$g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x,y) f(y) dy \quad (35)$$

Wenn man sich allerdings in einem relativ engen Energiebereich im Vergleich zur kinetischen Energie der Elektronen

befindet (z.B. 15 eV im Bereich von etwa 1000 eV), ist die Veränderung der Funktion $k(x)$ vernachlässigbar klein.

Das Analogon zur Gl.32 ist nach der Fourier Transformationstheorie:

$$G(s) = F(s) \cdot K(s) \quad (36)$$

Wobei:

$$F(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot \exp(2\pi i s x) dx \quad (37)$$

ist. Aus der Funktion $F(s)$ kann man die Funktion $f(x)$ wieder regenerieren:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(s) \cdot \exp(-2\pi i s x) ds \quad (38)$$

Prinzipiell sollte man jetzt das entfaltete Spektrum $f(x)$ der Gl.31 aus der Fourier transformierten Funktion $F(s)$ berechnen können.

$$F(s) = G(s) / K(s) \quad (39)$$

Die Berechnung von $F(s)$ nach Gl.39 wird aber offensichtlich dann schwierig, wenn die Amplitude $|K(s)|$ schneller gegen Null geht als $|G(s)|$.

Die Möglichkeit einer Divergenz in der Rechnung zeigt klar, daß die Entfaltung nicht im mathematischen Sinn eindeutige Werte liefert. Das liegt daran, daß in der Faltungszurprozedur ein antisymmetrischer Zacken, der im Vergleich zur Spektrometerfunktion $k(x)$ schmal ist, zu Null "verbreitert" wird. Wenn man also synthetisch ein Photoelektronenspektrum zusammensetzt, kann man beliebig viele antisymmetrische Zacken zufügen, ohne das Ergebnis zu verändern. Wir haben hier ein Beispiel eines nicht eindeutig definierten Problems, und nur durch Beschränkungen physikalischer Art kann man es lösen.

Man kommt zu einer Lösung, wenn man einschränkend voraussetzt, daß das entfaltete Spektrum "Banden-begrenzt" ist, d.h. man schließt irgendwelche zu schnell oszillierenden Komponenten aus. Bevor man aber die Entfaltungstechnik auf ein

Röntgenphotoelektronenspektrum anwendet, muß man zuerst die Sekundärelektronenstruktur und die Röntgen-Satellitenbanden aus dem Spektrum entfernen. Dies geschieht durch eine Untergrundsubtraktion, deren Parameter man vorwählen muß.

Im allgemeinen entsprechen die niederen Frequenzen im Frequenzraum der Information, während die hohen Frequenzen dem Rauschen zuzuordnen sind. Im Datenraum manifestiert sich dies durch eine gute Korrelation des Informationsinhalts zwischen benachbarten Datenpunkten und einem Korrelationskoeffizienten nahe bei Null zwischen ihrem Rauscheinhalt. Eine Glättung im Datenraum verbessert oft die Korrelation der Informationsinhalte ohne daß gleichzeitig zuviel Information verloren geht.

Die weitere mathematische Prozedur und die im Programm verwendeten Formeln sind in der Literatur angegeben (82).

Als analytische Funktion $g(x)$ kann man eine Gauß-Funktion, eine Lorentz-Funktion oder auch eine beliebige andere Funktion, die physikalisch sinnvoll ist, einsetzen. Siegbahn et.al. fanden, daß eine Funktion, die zwischen einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion liegt, die experimentellen Kurven am besten wiedergibt (8). Man begeht aber keinen großen Fehler, wenn man in die Entfaltungsprozedur eine reine Gauß- oder Lorentz-Kurve einsetzt.

Nach erfolgter Kurvenanalyse ist die anschließende Fourier-Synthese der gefundenen Kurven besonders wichtig. Die Summe der durch Analyse gefundenen Singulettts muß gut mit dem gemessenen Multipllett übereinstimmen. Ein Maß für die Güte der Anpassung ist die relative Standardabweichung (Gl.40).

$$R \text{ (in \%)} = \sqrt{\frac{\sum_j \frac{(x_j - \bar{x})^2}{x_j}}{n - 1}} \cdot 100 \quad (40)$$

x_j = Meßwert

$\bar{x}$ = zurückgerechneter Wert

n = Anzahl der Datenkanäle

Je kleiner der Wert von R ist, umso besser passen synthetisierte und gemessene Kurve zusammen.

Zum Schluß will ich einige abschließende Bemerkungen zur Entfaltung von Spektren machen. Bei Meßdaten von ausreichender Qualität kann die Entfaltung der Spektren eine scheinbare Verbesserung der Auflösung bringen, die annähernd an die Auflösung mit monochromatischer Röntgenstrahlung heranreicht. Natürlich ist die Entfaltung kein Ersatz für die hochauflösende Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie, aber sie kann bei vernünftigem, kritischem Gebrauch dem ESCA-Spektroskopiker eine Hilfe sein. Man sollte sich aber immer darüber im klaren sein, daß durch alle Entfaltungsprozeduren notwendigerweise der Rauschinhalt des Spektrums erhöht wird. Die mathematische Entfaltung benötigt deshalb spektroskopische Rohdaten mit einem guten Signal/Rausch Verhältnis.

5. Strukturuntersuchungen und theoretische Betrachtungen

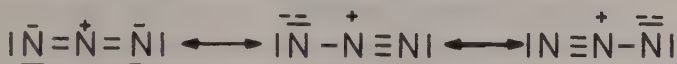
Die ESCA-Spektroskopie entwickelt sich bei der Betrachtung theoretischer Aspekte in der Chemie zu einem Hilfsmittel, mit dem die Qualität verwendeter Modelle geprüft werden kann. Es ist zu erwarten, daß die ESCA-Spektroskopie in der theoretischen anorganischen und metallorganischen Chemie ein ähnliches Gewicht bekommt, wie die UV-Photoelektronenspektroskopie in der Orbitaltheorie (20).

Auch kann die ESCA-Spektroskopie in Verbindung mit anderen spektroskopischen Verfahren zur Strukturaufklärung beitragen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden im Rahmen dieser Arbeit anorganische Azide, Kobalt - Cluster, Iridium - Schwefel Komplexe, RbAu- und CsAu- Verbindungen, sowie organische Ammoniumsalze untersucht.

5.1. ESCA-spektroskopische Untersuchungen an anorganischen Aziden

Bei ionischen Aziden lassen sich Ladungsverteilung und Bindungsverhältnisse durch die Grenzstrukturen



beschreiben, während kovalente Azide durch folgende Grenzstrukturen



charakterisiert werden können (42). Die N — N Abstände ionischer Azide sind gleich, ebenso die Ladungen der terminalen Stickstoffatome. Bei den kovalenten Aziden sollte dagegen die Ladung der endständigen Stickstoffatome unterschiedlich sein.

Die Bestimmung der Ladungsverteilung und die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Aziden ist erst in wenigen Arbeiten Gegenstand ESCA-spektroskopischer Untersuchungen gewesen (83-86). In diesen Arbeiten wurden vor allem ionisch oder evtl. koordinativ gebundene Azide vermessen. Die mitgeteilten ESCA-Spektren ließen mit Ausnahme des Spektrums der Stickstoffwas-

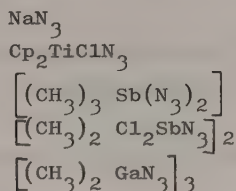
serstoffsäure (83) keine zwei Banden für die beiden terminalen Stickstoffatome erkennen. Bei den mehr kovalent gebundenen Aziden sollte man aber einen Unterschied zwischen den Signalen der beiden endständigen N-Atome finden oder zumindest eine Verbreiterung der von diesen Atomen herrührenden Bande feststellen können.

Von mir wurden folgende Azide vermessen:

NaN_3 (als typisch ionisches Azid), $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, $\text{Cp}_2\text{TiClN}_3$,
 $\left[(\text{CH}_3)_3 \text{ Sb}(\text{N}_3)_2\right]$, $\left[(\text{CH}_3)_2 \text{ Cl}_2\text{SbN}_3\right]_2$, $\left[(\text{CH}_3)_2 \text{ GaN}_3\right]_3$.

Das NaN_3 war ein handelsübliches Produkt von p.A. Qualität. Die anderen Azide wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke, Marburg, zur Verfügung gestellt.

Die Probenpräparation bereitete wegen der Explosivität der Azide besondere Probleme. Als Unterlage diente für alle Substanzen doppelt klebendes Tesaband. Von den Verbindungen



wurde jeweils eine Spatelspitze (wenige mg) der festen Substanz auf dem Tesaband verstrichen.

$\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ wurden dagegen als alkoholische Suspension auf das Tesaband aufgetropft. Vor Einbringen dieser Proben in das Spektrometer läßt man den Alkohol verdunsten.

Um eine Zersetzung der Azide während der Messung klein zu halten, wurde der Probenhalter mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Da auch bei diesen tiefen Temperaturen durch die gleichzeitige Wirkung von Ultrahochvakuum und Röntgenstrahlung eine Zersetzung stattfinden kann, wurden die Spektren in Abhängigkeit von der Meßzeit gespeichert. Eine Veränderung der ESCA-Spektren mit zunehmender Meßdauer ist ein Indiz für eine allmähliche Zerstörung der Substanz. Falls sich die zu vermessen- de Substanz zersetzte, wurden die Spektren ausgewertet, bei denen noch keine Veränderung der Photoelektronenbanden festzustellen war.

Das $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ zersetzte sich mehrmals explosionsartig im Spektrometer. Nur bei sehr wenig Substanz (etwa 0,3 mg), die gleichmäßig über den Probenhalter verteilt war, konnten relativ gute Spektren erhalten werden.

Alle Azide wurden mit $\text{Mg K}\alpha$ -Strahlung zur Elektronenemission angeregt, weil die Halbwertsbreite der $\text{Mg K}\alpha$ -kleiner als die der $\text{Al K}\alpha$ -Strahlung ist. Entsprechend sind auch dann die gemessenen Photoelektronenbanden schmaler. Um eine möglichst kurze Meßzeit zu erzielen, betrug die Analysatorspannung in allen Fällen 50 V.

Wegen der auch bei stark kovalent gebundenen Azidgruppen nur relativ kleinen Elektronendichtedifferenz zwischen den $\text{N}\alpha$ - und $\text{N}\beta$ -Atomen war von vornherein nicht zu erwarten, daß in den N 1s-Spektren eine dreifache Aufspaltung der Banden auftreten würde. Man ist deshalb auf eine Kurvenanalyse angewiesen.

Nun kann man die gemessenen N 1s-Spektren durch 2 oder auch 3 Singulettts anpassen, nur ist die Güte der Anpassung unterschiedlich. Als Maß für die Qualität der Anpassung eignet sich die relative mittlere Standardabweichung R (Gl.40). Je kleiner diese Größe ist, umso besser stimmt das durch Kurvensynthese erhaltene Multipllett mit dem gemessenen Spektrum überein.

Man kann die relativen mittleren Standardabweichungen R nur für die Anpassung eines bestimmten registrierten Spektrums durch Singulettts vergleichen, die sich in Lage, Anzahl und Höhe unterscheiden. Dagegen lassen sich die Werte für R bei verschiedenen Spektren nur bedingt nebeneinanderstellen, denn ein Spektrum mit kleinem Signal/Rausch Verhältnis ergibt naturgemäß ein großes R, während ein Spektrum mit großem Signal/Rausch Verhältnis automatisch einen relativ kleinen Wert für R bedeutet, auch wenn die Anpassung nicht optimal ist.

Vor der Durchführung einer Kurvenanalyse und -synthese der N 1s-Spektren der kovalenten Azide muß man zunächst sicherstellen, daß eine Anpassung des N 1s-Spektrums eines ionischen Azids, bei dem man nur zwei Banden finden darf, durch 3 Singulettts nicht besser ist als durch 2 Singulettts.

Als typisch ionisches Azid wurde das NaN_3 vermessen. Das N 1s-Spektrum dieser Verbindung wurde einer Kurvenanalyse und -synthese mit verschiedenen Parametern unterworfen.

In den folgenden Abbildungen wird die Halbwertsbreite des

Singulettts in eV durch "SINGLET WIDTH" angegeben. Auch die relative mittlere Standardabweichung R, auf den Abbildungen mit "RMS DEVIATION (%)" bezeichnet, die Positionen der Singulettts sowie ihre relative Höhe (die stärkste Bande wird gleich 100 gesetzt) sind in den Abbildungen aufgeführt.

In den Abbildungen 6 - 8 ist das N 1s-Spektrum des NaN_3 mit drei verschiedenen Kurvenanpassungen wiedergegeben.

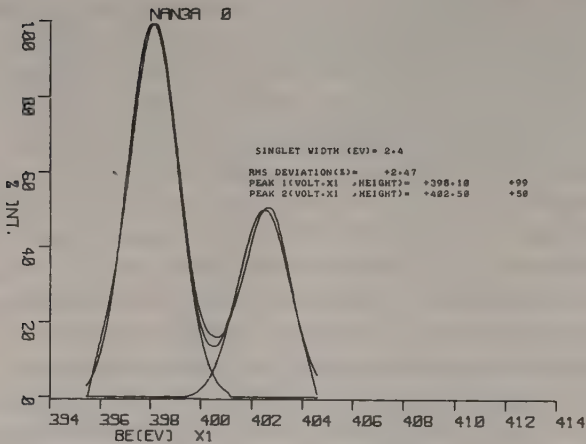


Abb. 6: Kurvenanpassung des N 1s-Photoelektronenspektrums des NaN_3 mit 2 Singulettts von jeweils 2,4 eV Halbwertsbreite

Der Wert für R ist bei der Kurvenanpassung der Abb. 6 (nur 2 Singulettts) am kleinsten, diese Kurvenanpassung ist also von den gezeigten Möglichkeiten die mit dem kleinsten Fehler. Alle Kurvenanpassungen mit 3 Singulettts hatten einen größeren Wert für R, waren also schlechter.

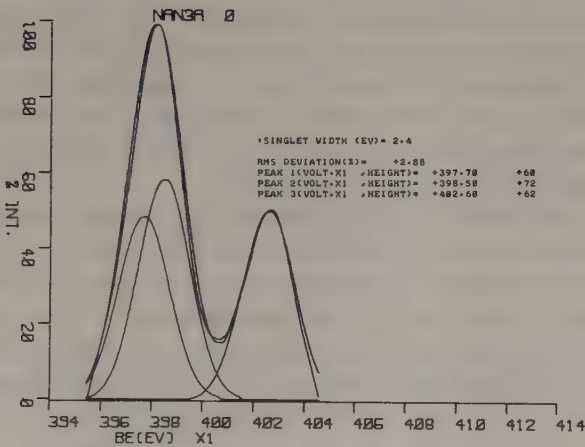


Abb. 7: Andere Möglichkeiten der Kurvenanpassung der N 1s-Photoelektronenbande des NaN_3 durch 3 Singulettts von 2,4 eV Halbwertsbreite

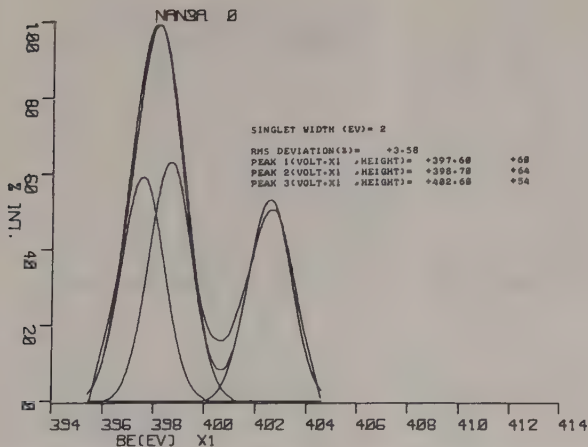


Abb. 8: Weitere Möglichkeiten der Kurvenanpassung des N 1s-Photoelektronenspektrums des NaN_3 durch 3 Singulettts von jeweils 2,0 eV Halbwertsbreite

In den Abbildungen 7 und 8 sind zwei der verschiedenen Kurvenanpassungen durch jeweils 3 Singulettts wiedergegeben.

Diese Ergebnisse beim NaN_3 zeigen, daß man nicht immer mit 3 Singulettts eine bessere Kurvenanpassung als mit zwei Singulettts erhält, sondern offensichtlich nur dann, wenn tatsächlich drei verschiedene Stickstoffatome vorliegen. Die relative Standardabweichung ist also ein vernünftiges Maß für die Kurvenanpassung durch 2 bzw. 3 Singulettts.

Von den kovalenten Aziden sind nur die besten Kurvenanpassungen der gemessenen N 1s-Photoelektronenspektren durch 2 und 3 Singulettts angegeben. Die Singulettbreite wurde so gewählt, daß sie nicht größer war als die Halbwertsbreite der dem mittleren Stickstoffatom zuzuordnenden Bande. Die Abbildungen 9 - 20 geben die Kurvenanpassungen der N 1s-Photoelektronenspektren der Azide durch jeweils 3 und 2 Singulettts wieder.

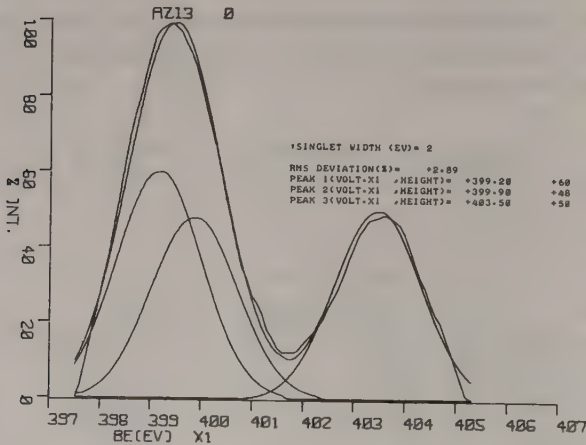


Abb. 9: Kurvenanpassung des N 1s-Photoelektronenspektrums des $\text{Cp}_2\text{TiClN}_3$ durch 3 Singulettts

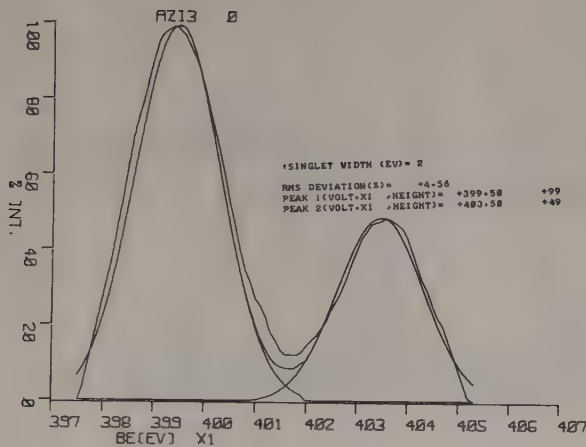


Abb. 10: Kurvenanpassung des N 1s-Photoelektronenspektrums des $\text{Cp}_2\text{TiClN}_3$ durch 2 Singulets

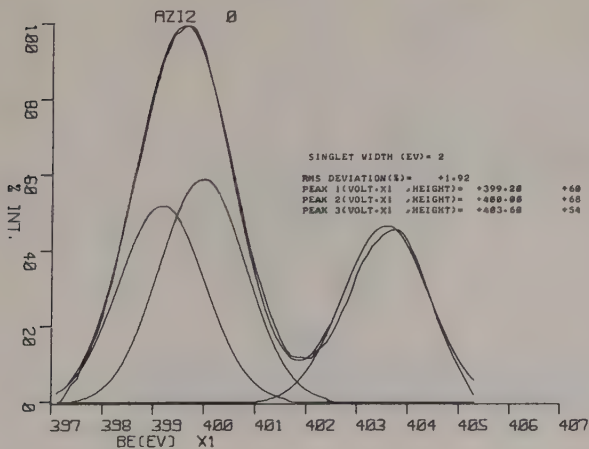


Abb. 11: N 1s-Photoelektronenspektrum des $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$. Kurvenanpassung durch 3 Singulets

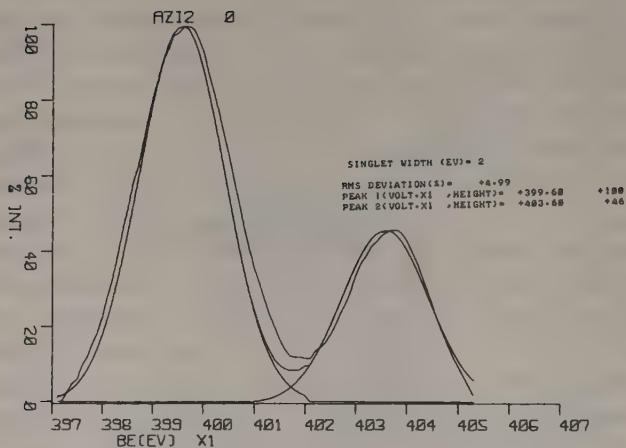


Abb. 12: N 1s-Photoelektronenspektrum des $(\text{Hg})_2(\text{N}_3)_2$. Kurvenanpassung durch 2 Singulettts

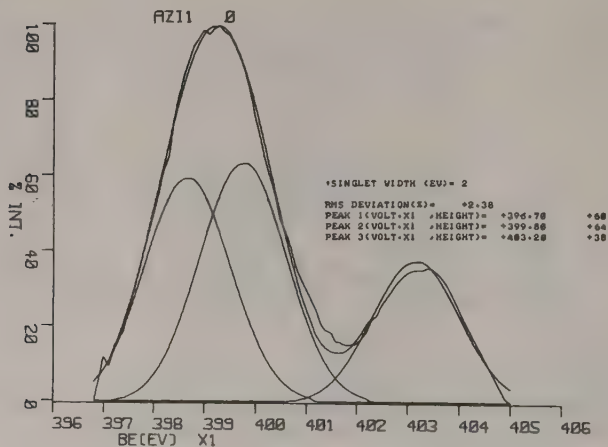


Abb. 13: N 1s-Photoelektronenspektrum des $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$. Kurvenanpassung durch 3 Singulettts

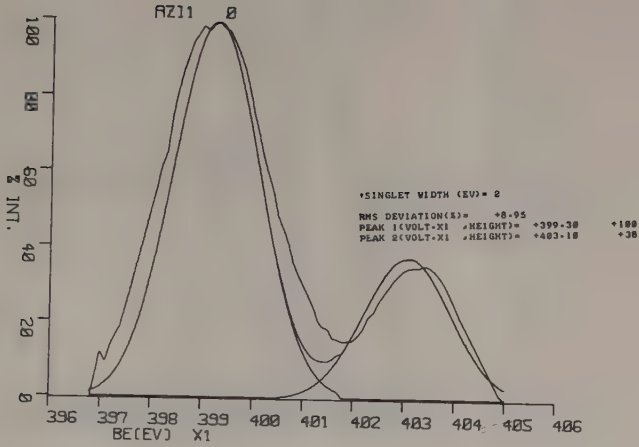


Abb. 14: N 1s-Photoelektronenspektrum des $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$. Kurvenanpassung durch 2 Singuletts

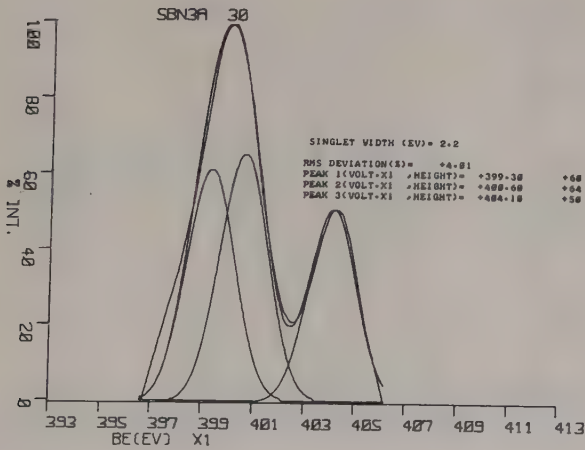


Abb. 15: N 1s-Photoelektronenspektrum des $\left[(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3\right]_2$. Kurvenanpassung durch 3 Singuletts

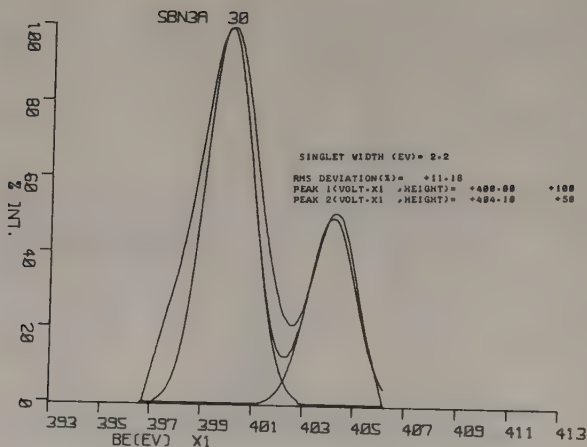


Abb. 16: N 1s-Photoelektronenspektrum des $[(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3]_2$.
Kurvenanpassung durch zwei Singulets

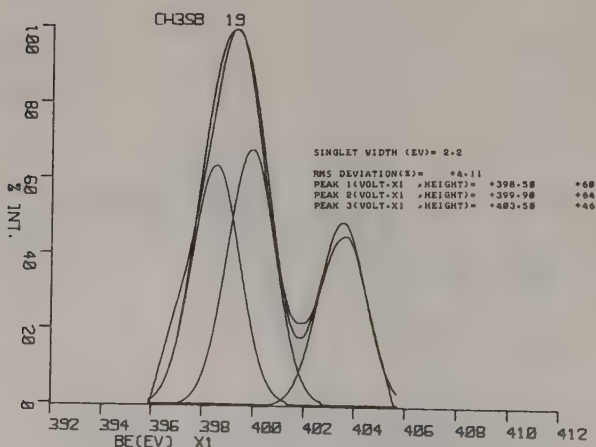


Abb. 17: N 1s-Photoelektronenspektrum des $[(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{N}_3)_2]$.
Kurvenanpassung durch drei Singulets

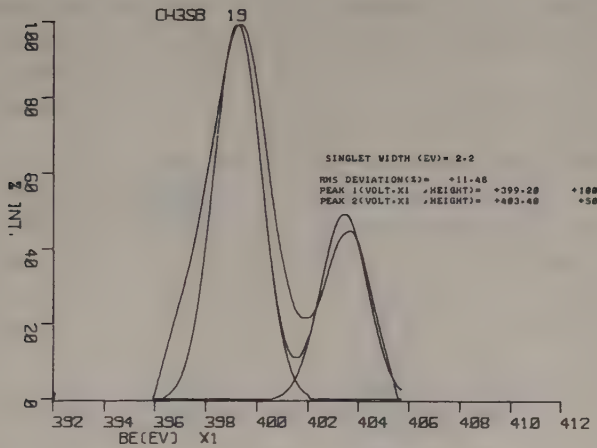


Abb. 18: N 1s-Photoelektronenspektrum des $[(CH_3)_3Sb(N_3)_2]$.
Kurvenanpassung durch 2 Singulettts

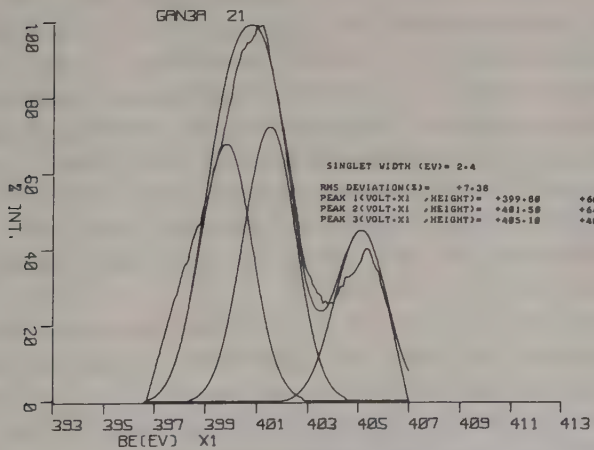


Abb. 19: N 1s-Photoelektronenspektrum des $[(CH_3)_2Ga(N_3)_3]$.
Kurvenanpassung durch 3 Singulettts

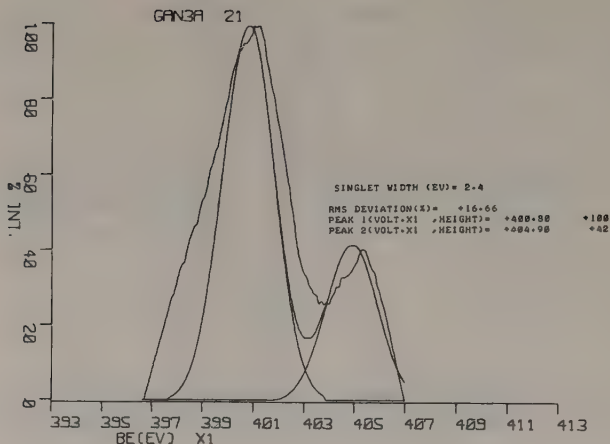


Abb. 20: N 1s-Photoelektronenspektrum des $[(CH_3)_3GaN_3]_3$.
Kurvenanpassung durch 2 Singulett

Wie die Abbildungen 9 - 20 beweisen sind bei allen kovalenten Aziden die Anpassungen der gemessenen Kurven durch 3 Singulett wesentlich besser als durch 2 Singulett. In der Tabelle 1 sind die Werte für R (Gl.40) bei der Kurvenanpassung durch 3 bzw. 2 Singulett, sowie die Unterschiede der R-Werte angegeben. Zum Vergleich ist das ionische NaN_3 mit aufgeführt.

Da bei positivem ΔR die Anpassung durch 3 Singulett besser als durch 2 Singulett ist, muß die hohe Bande im N 1s-Photoelektronenspektrum aus zwei nicht aufgelösten Singulett bestehen, ausgenommen beim NaN_3 .

Die absolute Lage und der Abstand der durch Kurvenanalyse erhaltenen N 1s-Photoelektronenbanden der Azide sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Die Spektren, mit Ausnahme des Spektrums vom NaN_3 , wurden mit der C 1s-Bande des Pumpenöls kalibriert. Das N 1s-Photoelektronenspektrum des NaN_3 wurde gegen die Na 1s-Bande (E_b Na 1s = 1071,0 eV (85)) gemessen. Der Absolutwert der Bindungsenergie der N 1s-Elektronen kann deshalb nicht direkt mit den bei anderen Aziden erhaltenen Daten verglichen werden.

Tabelle 1: Güte der Anpassung der gemessenen N 1s-Photoelektro-
nenspektren durch 3 bzw. 2 Singulett, ausgedrückt
durch den Wert der relativen Standardabweichung R
(Gl.40).

Verbindung	$R_3=R$ bei Anpas- sung durch 3 Singulett	$R_2=R$ bei Anpas- sung durch 2 Singulett	$\Delta R=R_2-R_3$
NaN_3	2,88	2,47	-0,41
$\text{Cp}_2\text{TiClN}_3$	2,89	4,56	1,67
$\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$	1,92	4,99	3,07
$\text{Hg}(\text{N}_3)_2$	2,38	8,95	6,57
$\left[(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3 \right]_2$	4,01	11,18	7,17
$\left[(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{N}_3)_2 \right]$	4,11	11,48	7,37
$\left[(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3 \right]_3$	7,38	16,66	9,28

Die vorgenommene Kalibrierung ist problematisch, weil die Substanzproben auf Tesaband geklebt waren und das Kohlenstoffsignal vom Pumpenöl, vom Tesaband und bei einigen Verbindungen von dem im Molekül enthaltenen Kohlenstoff herrührt. Eine andere Kalibrierung war aber aus technischen Gründen nicht möglich. Die Unterschiede in den Absolutwerten der Bindungsenergien können real sein, sie können aber auch auf Ungenauigkeiten in der Kalibrierung beruhen oder vom verschiedenen Madelung-Potential der Kristallgitter herrühren. Eine Entscheidung ist derzeit nicht möglich.

Dagegen lassen sich die Abstände der den verschiedenen Stickstoffatomen zuzuordnenden Banden auf $\pm 0,1$ eV bestimmen. Bei der Zuordnung der N 1s-Banden ist völlig eindeutig, daß das in Tabelle 2 mit dem Exponent 2 bezeichnete Stickstoffatom das mittlere N-Atom ist. Denn in den beiden wichtigen Grenzstrukturen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Aziden trägt jedesmal das mittlere Stickstoffatom eine positive Formalladung:



Infolgedessen resultiert für das β -N-Atom die höchste Bindungsenergie. Die Ladungen für die beiden terminalen N-Atome sind dagegen ähnlicher. Man kann nicht so einfach wie beim mittleren Stickstoffatom festlegen, welches das positivere und welches das negativere von beiden ist. Denn in der Schreibweise der Valenzstrukturen hat in den beiden Grenzstrukturen jeweils ein Atom eine negative Formalladung und man kann nicht von vornherein entscheiden, welcher Grenzstruktur das größere Gewicht zukommt.

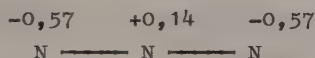
Es gibt aber einige Argumente, die für die Annahme sprechen, daß das Stickstoffatom N^1 und nicht N^3 an das Metall gebunden ist.

1. Die gemessene chemische Verschiebung zwischen N^2 und N^3 (Tabelle 2) ist für alle untersuchten kovalenten Azide praktisch konstant, während die chemische Verschiebung zwischen N^1 und N^2 unterschiedlich ist. Bei der Bindung an die verschiedenen Metallatome ist das α -Stickstoffatom den unterschiedlichen elektronischen Einflüssen der Metallatome ausgesetzt, während das γ - und vor allem das β -Stickstoffatom diese Veränderungen nicht direkt spüren. Dieser konstante Abstand der Photoelektronenbanden von N^2 und N^3 und der unterschiedliche Abstand der N^1 -Bande zu diesen beiden Banden läßt sich nur dann vernünftig erklären, wenn N^1 der α -Stickstoff ist.
2. In allen Fällen, bei denen eine Azidogruppe unsymmetrisch ist, findet man den langen N — N Abstand stets zwischen N^α und N^β (88). Dies spricht für das Überwiegen der Grenzstruktur mit einer Einfachbindung zwischen N^α und N^β , sowie einer Dreifachbindung zwischen N^β und N^γ .
3. Nach ab initio Rechnungen trägt bei der Stickstoffwas-

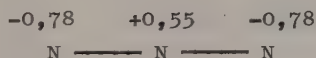
serstoffsäure der mit dem H-Atom verbundene Stickstoff die negative Ladung (83). Bei den kovalenten Metallaziden sollten die Verhältnisse ähnlich sein.

4. Nach MO-Rechnungen an Aziden tragen die N-Atome folgende Partialladungen (89): $N\alpha$: -0,7; $N\beta$: +0,9; $N\gamma$: -0,2

In erster Näherung kann man die chemische Verschiebung mit der Ladung am ionisierten Atom korrelieren. Als Referenzverbindung eignet sich vor allem das Azidion, weil die Ladungsverteilung in diesem Ion nach den verschiedensten Rechenmethoden ermittelt wurde. Nach ab initio Rechnungen (83) liegt im Azidion folgende Ladungsverteilung vor:



Nach INDO-Rechnungen erhält man folgende Ladungen für das Azidion (90):



Auch nach einfachen Methoden läßt sich die Ladungsverteilung berechnen. Bei der Berechnung der Atomladungen nach der Methode der Grenzstrukturen muß man den Bindungsabstand der $N \text{---} N$ Bindungen kennen, um die Bindungsordnung bestimmen zu können (42). Der kovalente Bindungsradius für eine $N \text{---} N$ Einfachbindung ist 0,74 Å, für eine $N \text{---} N$ Doppelbindung 0,60 Å und für eine $N \text{---} N$ Dreifachbindung 0,55 Å (87). Der experimentell gefundene Wert für das Azidion beträgt 1,17 Å (42). Damit erhält man für die Bindungsordnung im Azidion 2,0 (42).

Der ionische Charakter einer Bindung ist (42):

$$I = 1 - \exp(-0,25 \cdot (X_A - X_B)^2) \quad (9)$$

Da in allen Resonanzstrukturen des Azidions der mittlere Stickstoff positiv, die äußeren Stickstoffatome aber einfach bzw. zweifach negativ geladen sind, muß man auch für die Elektronegativitäten verschiedene Werte einsetzen. Diese sind 3,4 für einen formal positiven und 2,6 für einen formal negativen Stickstoff.

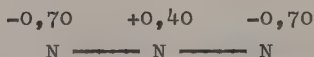
Wenn ein Atom eine positive bzw. negative Formalladung trägt, so ändert sich seine Elektronegativität um $2/3$ der Elektronegativitätsdifferenz zum im PSE rechts von dem Atom stehenden Element bei positiver Formalladung bzw. im PSE links von dem Atom stehenden Element bei negativer Formalladung. Eine Begründung hierfür läßt sich mit Hilfe der Slaterschen Regeln für die Ermittlung der effektiven Kernladung eines Atoms geben (91).

Für die Ladung des mittleren N-Atoms erhält man:

$$Q_N = +1 - 2 \cdot 2 \cdot 0,15 = +0,40$$

Für die beiden endständigen Stickstoffatome ergibt sich hiermit eine Ladung von $Q_N = -0,70$.

Damit erhält man nach der VB-Methode für die Ladungsverteilung im Azidion:



Diese Werte stimmen besser mit den durch ab initio Rechnungen erhaltenen Daten überein als die Ladungen der INDO-Rechnung.

Der mit der ESCA-Spektroskopie gemessene Unterschied in der Bindungsenergie der N 1s-Elektronen des Azidions beträgt 4,4 eV. Je nach der Rechenmethode kann man dieser Bindungsenergiedifferenz eine unterschiedliche Ladung zuordnen:

ab initio	: 1 eV = 0,16	Elementarladungen
INDO	: 1 eV = 0,30	"
VB-Methode	: 1 eV = 0,25	"
CNDO (9)	: 1 eV = 0,10	"

Mit diesen Zahlen kann man nun aus den gemessenen unterschiedlichen Bindungsenergien der N 1s-Elektronen umgekehrt bis auf eine additive Konstante auf die Ladungen der Stickstoffatome schließen. Es handelt sich hier um eine Näherungsmethode, da die Beiträge des Molekülpotentials zur chemischen Verschiebung nicht berücksichtigt werden. Tabelle 3 gibt die "VB-Ladungen" für die verschiedenen Azide wieder.

Tabelle 2: Absolute Lage und Abstand der N¹-Photoelektronenbanden in eV

Verbindung	N ¹	N ³	N ²	$\Delta(N^2/N^1, 3)$	$\Delta(N^2/N^1)$	$\Delta(N^2/N^3)$	$\Delta(N^3/N^1)$
NaN ₃	398,1	398,1	402,5	4,4	4,4	4,4	0
Cp ₂ TiClN ₃	399,2	399,9	403,5	4,0	4,3	3,6	0,7
Hg ₂ (N ₃) ₂	399,2	400,0	403,6	4,0	4,4	3,6	0,8
Hg(N ₃) ₂	398,7	399,8	403,2	3,8	4,5	3,4	1,1
[(CH ₃) ₂ Cl ₂ SbN ₃] ₂	399,3	400,6	404,1	4,1	4,8	3,5	1,3
[(CH ₃) ₃ Sb(N ₃) ₂]	398,5	399,9	403,5	4,2	5,0	3,6	1,4
[(CH ₃) ₂ GaN ₃] ₃	399,8	401,5	405,1	4,1	5,3	3,6	1,7

N¹, N³ = terminale Stickstoffatome N² = β -Stickstoff

Tabelle 3: Atomladungen der vermessenen Azide¹

Verbindung	Q _{Nα} (Elementarladungen)	Q _{Nβ} (Elementarladungen)	Q _{Nγ} (Elementarladungen)
NaN ₃	-0,70	+0,40	-0,70
Cp ₂ TiClN ₃	-0,68	+0,40	-0,50
Hg ₂ (N ₃) ₂	-0,70	+0,40	-0,50
Hg(N ₃) ₂	-0,73	+0,40	-0,45
[(CH ₃) ₂ Cl ₂ SbN ₃] ₂	-0,80	+0,40	-0,48
[(CH ₃) ₃ Sb(N ₃) ₂]	-0,85	+0,40	-0,50
[(CH ₃) ₃ GaN ₃] ₃	-0,93	+0,40	-0,50

¹Die Ladung des mittleren N-Atoms wird bei den kovalenten Aziden willkürlich gleich +0,40 Elementarladungen gesetzt

Die Ladung des mittleren Stickstoffatoms wurde willkürlich gleich $+0,4$ Elementarladungen gesetzt, da sie ungefähr genauso groß wie im Azidion sein sollte.

In der Abb. 21 ist die Differenz ΔE_b der N 1s-Bindungsenergien von $N\alpha$ und $N\gamma$ in Abhängigkeit vom Frequenzunterschied $\Delta\nu$ zwischen asymmetrischer und symmetrischer Valenzschwingung der Azidogruppe aufgetragen.

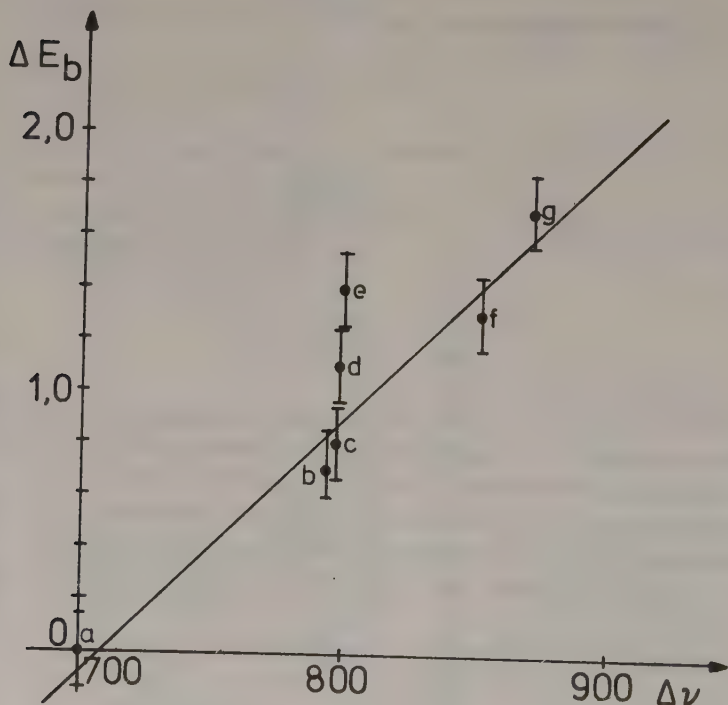
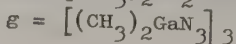
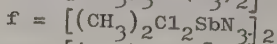
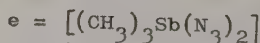
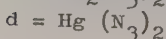
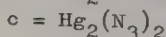
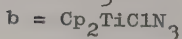
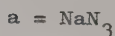


Abb. 21: Differenz der N 1s-Bindungsenergien ΔE_b von $N\alpha$ und $N\gamma$ als Funktion des Frequenzunterschiedes zwischen asymmetrischer und symmetrischer Valenzschwingung der Azidogruppen



Der Abb. 21 kann man entnehmen, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit ein linearer Zusammenhang zwischen ΔE_b und $\Delta \nu$ besteht. Der Korrelationskoeffizient r ist 0,92. Wenn man die Daten für das $[(CH_3)_3Sb(N_3)_2]$ (Punkt e in Abb. 21) nicht mit in die Rechnung einbezieht, erhält man sogar einen Korrelationskoeffizienten von $r = 0,97$.

Aus den Ergebnissen der ESCA-spektroskopischen Untersuchungen an den Aziden kann man eine angenäherte Beschreibung der Ladungen in den Azidogruppen erhalten. Die Ladung am γ -Stickstoffatom erweist sich als praktisch unabhängig von dem an das α -Stickstoffatom gebundenen Metallatom. Die Ladung des β -Stickstoffatoms ist bei den VB-Rechnungen an den kovalenten Aziden konstant gehalten worden, um eine additive Konstante bei der Ladungsberechnung zu eliminieren.

Im Gegensatz zu den Ladungen am β - und γ -Stickstoffatom variiert die Ladung am α -Stickstoff beträchtlich. Dies läßt sich durch den unterschiedlichen elektronischen Einfluß der an den α -Stickstoff gebundenen Metallatome erklären.

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Frequenzdifferenzen von asymmetrischer und symmetrischer Valenzschwingung der Azidogruppen und den Unterschieden in den N 1s-Bindungsenergien der Atome $N\alpha$ und $N\gamma$.

5.2. ESCA-spektroskopische Untersuchungen an Kobalt-Clustern

Der durch Wegnahme von Liganden in Übergangsmetallkomplexen entstehende Elektronenmangel der Metallatome führt zu Strukturen, die auf den metallischen Zustand hindeuten: die Cluster (92). Unter diesem Begriff versteht man Gruppen von drei oder mehr Metallatomen, in denen jedes Metallatom an alle oder die meisten anderen gebunden ist (93). In einem solchen metallähnlichen Zustand würde man für die miteinander verbundenen Metallatome eine Oxydationsstufe nahe Null erwarten.

Die Ladung der Atome innerhalb des Clusters sollte sich, entsprechend einer gewissen Metallähnlichkeit, nur wenig ändern, wenn an einen Liganden verschiedene Substituenten gebunden sind.

Um diese Vermutungen zu prüfen, wurden drei Verbindungen der Formel $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) ESCA-spektroskopisch vermessen.¹ Abbildung 22 gibt die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur des Clusters für $M = \text{Ti}$ wieder (94).

Die Struktur der Verbindungen mit $M = \text{Zr}$ und Hf entspricht der Struktur in Abb. 22.

Zur Messung wurden die Substanzen auf ein mit Gold überzogenes Kupfergitter gepreßt. Als Anregungsquelle zur induzierten Elektronenemission diente eine Mg-Anode. Wegen der Empfindlichkeit der Verbindungen mußte die Probenpräparation sehr schnell erfolgen. Die Zeit von der Entnahme der Proben aus dem Stickstoffkolben und dem Einschieben des Probenhalters in die mit Argon gefüllte Präparationskammer des Spektrometers betrug etwa 2 Sekunden. In dieser kurzen Zeit kann sich die feste Probe nicht merklich zersetzt haben. Von Metallcarbonylen ist bekannt, daß sie unter der Wirkung von Röntgenstrahlen im Hochvakuum teilweise CO abspalten. Da dies auch bei den Kobalt-Clustern zu vermuten war, wurden die Spektren bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgenommen. Um die für die Aufnahme eines Spektrums benötigte Zeit möglichst klein zu halten, wurde eine Analysatorspannung von 50 V gewählt. Dabei mußte leider eine geringere Auflösung in Kauf genommen werden. Damit man eine evtl. stattfindende Zersetzung der Substanz beobachten kann, wurden die Spektren ebenso wie bei der Messung der Azide nach jeweils 2^n Durchläufen ($n = 1, 2, 3, \dots$) auf Magnetband gespeichert.

¹Die Substanzen wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. G. Schmid, Marburg, zur Verfügung gestellt.

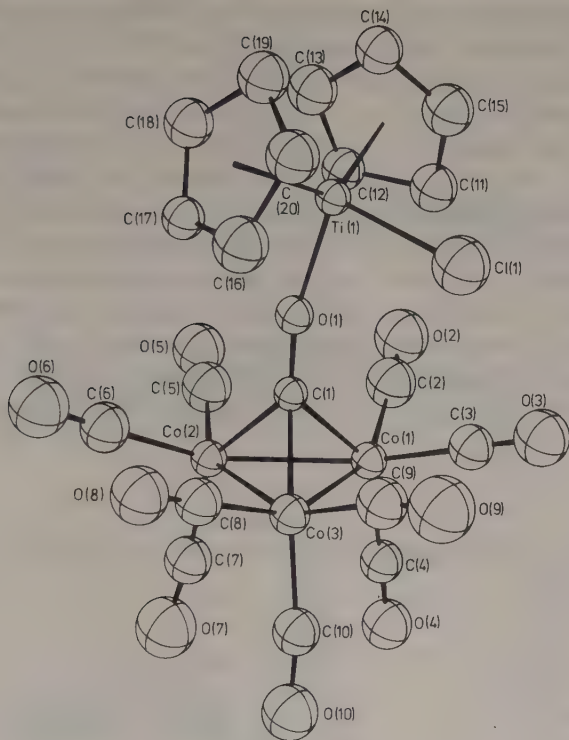


Abb. 22 : Molekülstruktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Von den drei Verbindungen wurden jeweils Spektren zwei verschiedener Präparationen aufgenommen.

Es wurden die Elemente C, Co, Cl, Ti, Zr und Hf vermessen. Wie zu erwarten war, bereitete die Aufnahme der Spektren vor allem bei der Photoelektronenbande der C 1s-Elektronen besondere Probleme.

Aus den in Abhängigkeit von der Aufnahmedauer gemessenen C 1s-Photoelektronenspektren konnte man entnehmen, daß während der Messung allmählich Kohlenmonoxid abgespalten wird. Zur Auswertung bezüglich des C 1s-Peaks wurden deshalb die Spektren nach 2 oder 4 Durchläufen verwendet.

Die Photoelektronenspektren der Substanzen wurden mit der C 1s-Bande ($E_{\text{p}}\text{C}1\text{s} = 285,0 \text{ eV}$) kalibriert. Bei dieser Bindungs-

energie erhält man die vom Kohlenstoff des Pumpenöls und der Cp-Ringe herrührende Signale. Weil die Anzahl der Kohlenstoffatome der Cp-Ringe sicher wesentlich größer ist als die Zahl der vom Pumpenöl stammenden Kohlenstoffe, handelt es sich um eine "interne Kalibrierung". Bei dieser Kalibrierungsmethode setzt man voraus, daß die elektronische Umgebung bestimmter Atome oder Atomgruppen sich von Verbindung zu Verbindung nicht ändert. Diese Voraussetzung trifft für die Kohlenstoffatome der Cp-Ringe in Metallocyclopentadienylkomplexen zu (96).

Die breite C 1s-Bande in den Photoelektronenspektren der untersuchten Verbindungen wurde einer Kurvenanalyse und -synthese nach dem bereits beschriebenen Verfahren der Fourier Transformation unterworfen. Die Abbildungen 23-25 geben die C 1s-Peaks mit entsprechender Kurvenanpassung wieder.

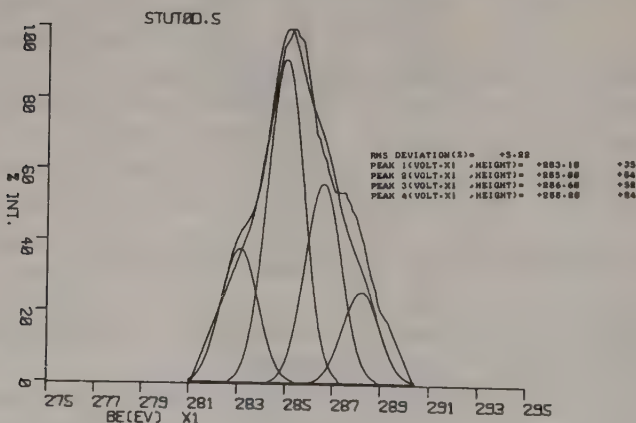


Abb. 23 : C 1s-Photoelektronenspektrum des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ mit Kurvenanpassung. Weitere Einzelheiten sind bei den Spektren der Azide erläutert.

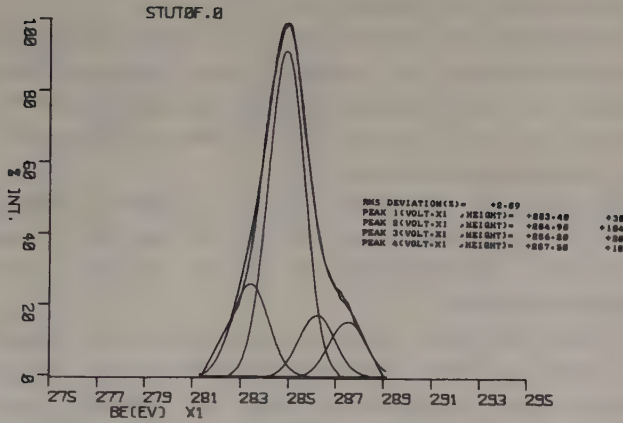


Abb. 24 : C 1s-Photoelektronenspektrum des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CoZrClCp}_2$

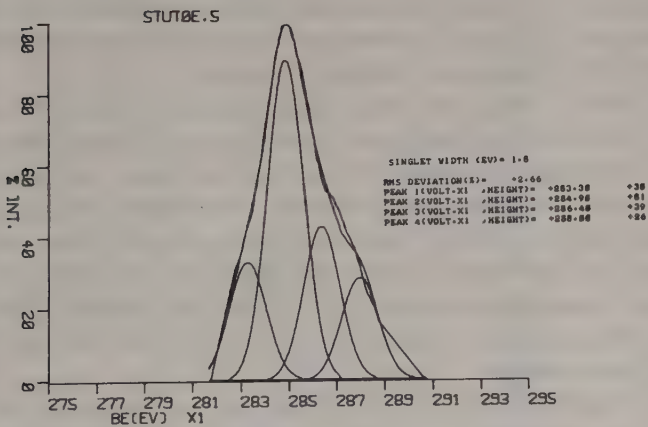


Abb. 25 : C 1s-Photoelektronenspektrum des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$
mit Kurvenanpassung

In Tabelle 4 sind die Lage und die relative Peakhöhe der Kohlenstoffsingulets zusammengestellt.

Die Zuordnung der Banden wird durch deren Intensitätsverhältnisse erleichtert. Die Bande mit der kleinsten Bindungsenergie ($283,25 \pm 0,15$ eV) rührt von dem Kohlenstoff des Pumpenöls her, das sich auf den Metallteilen im Strahlungsbereich der Röntgenröhre niedergeschlagen hat.

Eigentlich müßte die Bindungsenergie dieser C 1s-Elektronen gleich 285,0 eV sein, denn die Austrittsarbeit des Spektrometermaterials wird so gewählt, daß man für das Pumpenöl eben diese Bindungsenergie erhält.

Wenn eine Probe sich während der Messung auflädt, muß die absolute Lage des Photoelektronenspektrums durch Signale einer Referenzverbindung festgelegt werden. Das geschieht softwaremäßig durch eine scheinbare Änderung der Austrittsarbeit des Spektrometermaterials. In allen Fällen wird die Austrittsarbeit verkleinert, da sich die Proben stets positiv aufladen. Umgekehrt kann man aber nun die Aufladung der Probe während der Messung aus dem Spektrum bestimmen, wenn man in ihm z.B. Kohlenstoffsignale von Metallteilen des Spektrometers sieht. Im vorliegenden Fall betrug die Probena Aufladung $1,75 \pm 0,15$ eV. Die geringe Schwankung der Aufladung bei verschiedenen Präparationen zeigt, daß die Proben für die Messung gut reproduzierbar auf den Probenhalter gebracht wurden.

Die Bande mit einer Bindungsenergie von $284,95 \pm 0,05$ eV muß, entsprechend der höchsten Intensität, den Kohlenstoffatomen der Cp-Ringe und wahrscheinlich in geringem Ausmaß auch den Kohlenstoffatomen des Pumpenöls zugeordnet werden.

Der Peak bei $286,4 \pm 0,2$ eV Bindungsenergie rührt von den endständigen CO-Gruppen her. Allerdings ist die relative Intensität dieser Bande nicht wie zu erwarten gleich 90 sondern wesentlich geringer. Dieser Wert von 90 ist das Ergebnis folgender Betrachtung:

Die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Cp-Ringen beträgt 10, die der endständigen CO-Kohlenstoffe 9. Da die Bande bei 284,95 eV etwa einer relativen Intensität von 100 entspricht, müßte man für die Kohlenstoffbande der endständigen CO-Gruppen eine relative Intensität von 90 erhalten.

Aus der gemessenen relativen Höhe dieser Banden kann man sehen, daß die Zersetzung der verschiedenen Substanzen unter-

Tabelle 4 : Lage und relative Höhe ¹ der durch Kurvenanalyse erhaltenen Kohlenstoffsingulets

Verbindung	C-1		C-2		C-3		C-4	
	Banden- lage (eV)	Rel. Höhe	Banden- lage (eV)	Rel. Höhe	Banden- lage (eV)	Rel. Höhe	Banden- lage (eV)	Rel. Höhe
(CO) ₉ Co ₃ COTiClO ₂ P ₂	283,1	35	285,0	84	286,6	52	288,2	24
(CO) ₉ Co ₃ COZrClO ₂ P ₂	283,4	30	284,9	104	286,2	20	287,5	18
(CO) ₉ Co ₃ COHfClO ₂ P ₂	283,3	30	284,9	81	286,4	39	288,0	26

¹Der höchste Peak wird gleich 100 gesetzt.

schiedlich schnell ablief. Da aber die Größe der vermessenen Kristalle auf die Zersetzungsgeschwindigkeit großen Einfluß hat, kann man aus den Daten keine allgemeingültigen Schlüsse auf die Stabilität der drei Verbindungen gegen Röntgenbestrahlung im Ultrahochvakuum ziehen.

Die Intensität der Kohlenstoffbande bei 286,4 eV ist immer größer als die des Peaks bei 287,85 eV, dessen Intensität sich in Abhängigkeit von der Meßdauer praktisch nicht änderte. Deshalb muß letzterer dem Kohlenstoffatom des verbrückenden CO zugeordnet werden.

Neben den Photoelektronenspektren der Kohlenstoffatome wurden auch die Spektren der anderen Elemente aufgenommen. In Tabelle 5 sind die Bindungsenergien der inneren Elektronen von den in den Verbindungen enthaltenen Elementen angegeben.

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, ist die Bindungsenergie der Co $2p_{3/2}$ -Elektronen unabhängig von dem an das verbrückende CO gebundenen Metallatom erwartungsgemäß nahezu konstant gleich 780,4 eV.

Aus den Bindungsenergien der inneren Elektronen eines Elements kann man dessen Atomladung und damit näherungsweise auch die Oxydationsstufe bestimmen. Die Bindungsenergie von 780,4 eV der Co $2p_{3/2}$ -Elektronen liegt zwischen der für Kobalt mit der Oxydationsstufe +2 und +3 (97). Nach den üblichen Regeln würde man dagegen für das Kobalt die Oxydationsstufe 0 erhalten. Dieser Unterschied zwischen der aus der Bindungsenergie der inneren Elektronen "ermittelten" und nach den Regeln erhaltenen Oxydationsstufe zeigt, daß man mit diesem Begriff die elektronischen Verhältnisse in den Co-Clustern nicht ausreichend beschreiben kann. Die Tatsache, daß das Auftreten von Metall - Metall - Bindungen bei praktisch allen Übergangsmetallen mit extrem niedrigen Oxydationsstufen gekoppelt ist (92), liegt zumindest beim Co eher an der formalen Natur dieses Begriffs als an der wirklichen Verteilung der Ladungen im Cluster.

Die Bindungsenergie der Cl $2p$ -Elektronen des Chlors steigt von 198,8 eV beim Cluster mit M = Ti auf 199,2 eV bei M = Zr, und 199,3 eV bei M = Hf. Die beiden letzten Werte sind innerhalb der Meßfehlergrenze gleich, während der Unterschied zum ersten Wert außerhalb der Meßfehlergrenze liegt.

Tabelle 5 : Bindungsenergien (eV) der inneren Elektronen der in den Clustern enthaltenen Elemente

Verbindung	Co 2p _{3/2}	Cl 2p	C 1s	Ti 2p _{3/2}	Zr 3d _{5/2}	Hf 4d _{5/2}
(CO) ₉ CoTiClCp ₂	780,3	198,8	285,0	457,9		
(CO) ₉ Co ₃ CoZrClCp ₂	780,5	199,2	285,0		182,0	
(CO) ₉ Co ₃ CoHfClCp ₂	780,4	199,3	285,0			213,8

¹Wurde als Bezugssubstanz gleich 285,0 eV gesetzt

Da die 2p-Elektronen des an Ti gebundenen Chloratoms die niedrigste Bindungsenergie haben, muß das Chlor die größte negative Ladung besitzen. Die Atomladung des an Zr bzw. Hf gebundenen Chlors ist etwa gleich und weniger negativ als die des an Ti gebundenen Chloratoms. Aufgrund der Allred-Rochow-schen Elektronegativitäten (93):

Ti : 1,32

Zr : 1,22

Hf : 1,23

würde man für die Atomladungen des Chlors genau den entgegengesetzten Trend erwarten. Diese Diskrepanz deutet auf unterschiedliche $p\pi - d\pi$ Rückbindungen in den Verbindungen hin. Sie ist bei der Cl-Ti Bindung am schwächsten, während sie bei den Cl-Zr und Cl-Hf Bindungen etwa die gleiche Stärke hat.

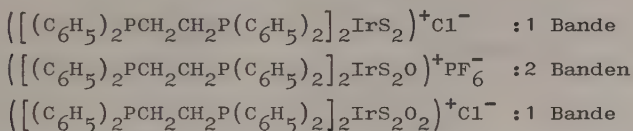
Für die Bindungsenergien der inneren Elektronen des Ti, Zr und Hf fehlt eine ausreichende Anzahl von Bezugssubstanzen, so daß man aus den gemessenen Energien der inneren Elektronen dieser Elemente nicht auf deren Oxydationsstufe schließen kann.

Als wichtigste Ergebnisse der ESCA-spektroskopischen Untersuchungen an den Co-Clustern kann man zusammenfassen:

1. Der Kohlenstoff des verbrückenden CO-Liganden hat eine höhere Ladung als die Kohlenstoffatome der terminalen CO-Gruppen.
2. Bei der Röntgenbestrahlung im Ultrahochvakuum wird ein Teil der endständigen CO-Gruppen abgespalten.
3. Die Kobalt-Atome haben eine Ladung, die etwa einer Oxydationsstufe von 2,5 und nicht der Oxydationsstufe 0 entspricht.
4. Die Cl-M Rückbindung hat je nach dem Metallatom unterschiedliche Stärke. Sie ist für $M = Ti$ am schwächsten, während sie für $M = Zr$ oder Hf etwa gleich stark ist.

5.3. ESCA-spektroskopische Untersuchung eines Iridium-Schwefel Komplexes und dessen Mono- und Dioxids

Es ist vor kurzem gelungen, die instabilen Schwefeloxide SO und S₂O₂ in einem Iridiumkomplex als Liganden zu fixieren (98,99). Präparativ wird das Mono- und Dioxid durch Oxydation von $\left[\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P} \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2 \right]_2\text{IrS}_2\text{Cl}$ mit Natriumperjodat hergestellt (98,99). Mono- und Dioxid sind mit den üblichen spektroskopischen Methoden nicht eindeutig zu charakterisieren. Dagegen sollte man die Komplexe mit Hilfe der ESCA-Spektren aufgrund der unterschiedlichen Anzahl der S 2p-Photoelektronenbanden unterscheiden können. Man erwartet folgende Anzahl von S 2p-Banden:



Außerdem kann man aus der Bindungsenergie der S 2p-Elektronen auf die Oxydationsstufe schließen. Um dies zu überprüfen wurden die drei Substanzen ESCA-spektroskopisch vermessen.¹

Im Folgenden wird $\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P} \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2$ mit 'diphos' abgekürzt. In der Abb. 26 ist die Struktur des $\left[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}_2 \right]^+$ -Kations wiedergegeben.

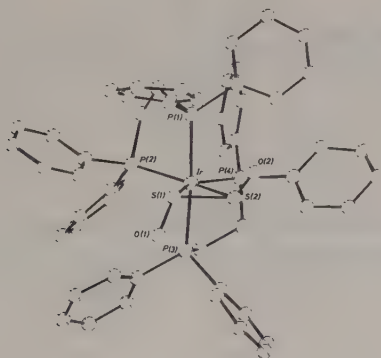


Abb. 26: Struktur des Kations $\left[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}_2 \right]^+$

¹Die Substanzen wurden freundlicherweise von Prof. Dr. G. Schmid, Marburg, zur Verfügung gestellt.

Die pulverförmigen bzw. feinkristallinen Substanzen wurden auf ein mit Gold überzogenes Kupfergitter gepreßt. Da eine Zersetzung der Verbindungen während der Messung zu befürchten war (Röntgenbestrahlung im Ultrahochvakuum), wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Eine Zersetzung der Probe wurde in der üblichen Weise durch Speicherung der Spektren nach 2^n ($n = 1, 2, 3, \dots$) Durchläufen auf Magnetband erfaßt. Um eine möglichst kurze Meßzeit zu erreichen, wurde eine Analysatorspannung von 50 Volt gewählt. Die hierdurch bedingte geringere Auflösung mußte in Kauf genommen werden. Die Abbildungen 27-29 zeigen die S 2p-Photoelektronenspektren der drei Verbindungen.

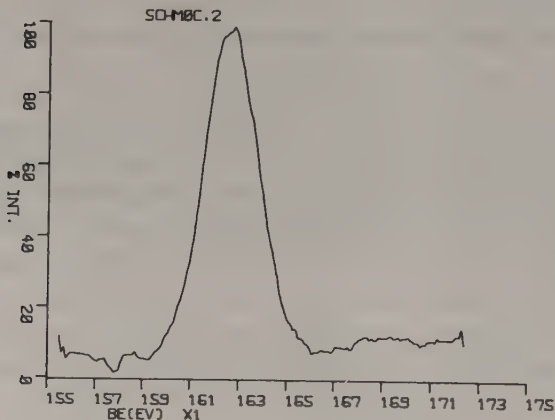


Abb. 27: S 2p-Photoelektronenspektrum des $[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2]^+ \text{Cl}^-$

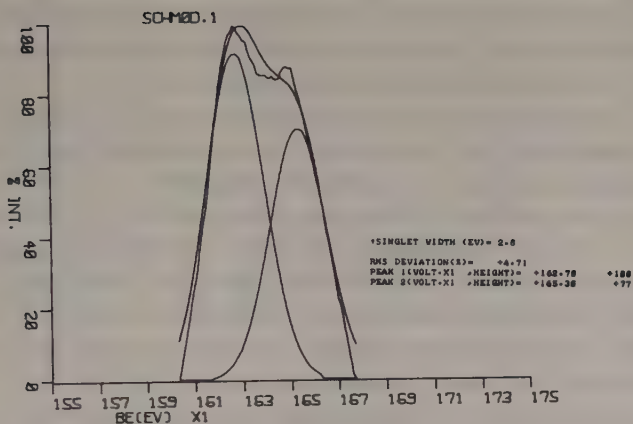


Abb. 28: S 2p-Photoelektronenspektrum des $[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}]^+ \text{PF}_6^-$

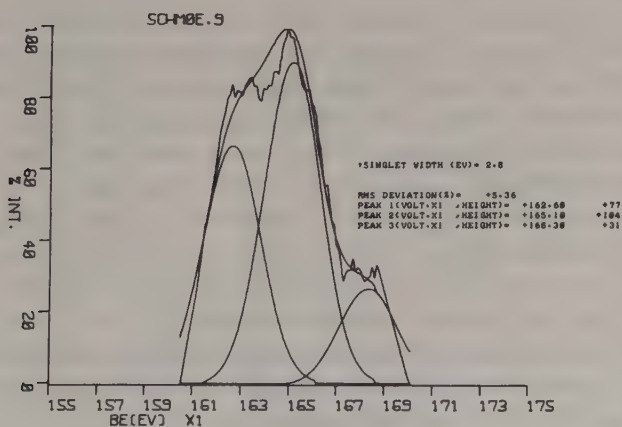


Abb. 29: S 2p-Photoelektronenspektrum des $[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^+ \text{Cl}^-$

Die Spektren wurden intern auf $C\ 1s = 285,0\text{ eV}$ kalibriert. Dieses Verfahren ist hier berechtigt, denn man kann mit Sicherheit annehmen, daß die Ladung der aromatischen, aber auch der aliphatischen Kohlenstoffatome durch eine Ladungsänderung an den Schwefelatomen unverändert bleibt.

Im $S\ 2p$ -Spektrum des S_2 -Komplexes (Abb. 27) erhält man erwartungsgemäß nur eine Bande. Diese Bande hat eine Schulter, die vom $S\ 2p_{3/2} - 1/2$ Dublett herrührt.

Im Vergleich zu diesem Spektrum sind die $S\ 2p$ -Spektren des S_2O - und des S_2O_2 -Komplexes (Abb. 28, 29) komplizierter. Durch Kurvenanalyse und -synthese wurde die Zahl, Lage und Höhe der Singulets ermittelt. In Tabelle 6 sind die durch Kurvenanpassung erhaltene Lage und relative Höhe der $S\ 2p$ -Photoelektronenbanden zusammengestellt.

Wie man aus den Daten der Tabelle 6 sieht, findet man bei allen Komplexen eine $S\ 2p$ -Bande bei einer Bindungsenergie von $162,65 \pm 0,05\text{ eV}$. Dieser Wert liegt nur wenig höher als für Schwefel der Oxydationsstufe -2 (100). Erwartungsgemäß muß diese Bande im Spektrum des S_2 - und S_2O -Komplexes vorhanden sein. Eine Erklärung für das Auftreten dieser Bande im S_2O_2 -Komplex wird später versucht.

Beim S_2O - und S_2O_2 -Komplex gibt es eine weitere $S\ 2p$ -Bande bei $165,3\text{ eV}$ bzw. $165,1\text{ eV}$. Innerhalb der Meßfehlergrenze ($\pm 0,1\text{ eV}$) ist die Lage dieser Banden gleich. Die zu dieser Bande gehörenden Elektronen haben eine um $2,6\text{ eV}$ höhere Bindungsenergie als im unoxydierten Schwefelkomplex. Eine chemische Verschiebung in etwa dieser Größe ist typisch für die beiden Schwefelatome in einfach oxydierten Disulfiden (100). Damit ist die Zuordnung dieser Bande zum $-S = O$ Schwefel eindeutig. Daß im S_2O -Komplex das Verhältnis der Peaks bei $162,7\text{ eV}$ und $165,3\text{ eV}$ sich vom theoretischen Wert $100 : 100$ unterscheidet, kann an einer Verunreinigung des S_2O - durch den S_2 -Komplex liegen. Denn zur Aufnahme der Spektren wurden nur einfach gereinigte Produkte eingesetzt.

Im $S\ 2p$ -Spektrum des S_2O_2 -Komplexes findet man durch Kurvenanalyse eine weitere Bande von 31% rel. Intensität bei einer Bindungsenergie von $168,3\text{ eV}$. Der Abstand zu der dem $-S-$ zuzuordnenden Bande beträgt $5,7\text{ eV}$. Der Abstand der $S\ 2p$ -Peaks im $C_6H_5CH_2SS(O)_2CH_2C_6H_5$ beträgt nur $4,1\text{ eV}$, während sich

Tabelle 6: Lage und relative Höhe der S 2p-Photoelektronenbanden der untersuchten Ir-Komplexe

Verbindungen	S 2p-Bindungsenergie (eV)	Relative Bandenhöhe
$[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2]^+\text{Cl}^-$	162,6	100
$[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}]^+\text{PF}_6^-$	162,7 165,3	100 77
$[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^+\text{Cl}^-$	162,6 165,1 168,3	77 104 31

die S 2p-Banden beim $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ um 6,0 eV unterscheiden. Die im S_2O_2 -Komplex gefundene Bande bei 168,3 eV rührt also von einer SO_3 -Gruppierung her.

Diese SO_3 -Gruppe könnte bei einer Umlagerung des Sauerstoffs im S_2O_2 -Komplex während der Messung entstehen. Für diese Umlagerung sprechen die Intensitätsverhältnisse der S- und der SO_3 -Peaks. Denn die relative Anzahl der Schwefelatome dieser beiden Gruppierungen ($77 + 31 = 108$) entspricht etwa der relativen Anzahl der Sauerstoffatome ($3 \cdot 31 = 93$) der SO_3 -Gruppe. Innerhalb der Fehlergrenzen der Kurvenanpassung erhält man insgesamt für S : O etwa den theoretischen Wert von 1 : 1. Wenn diese Deutung zutrifft, muß bei der Umlagerung ein nicht oxydierter Schwefel entstehen. Damit wäre auch die von einer -S- Gruppierung herrührende Bande im Photoelektronenspektrum des S_2O_2 -Komplexes verständlich.

Es ist allerdings auch möglich, daß die Ausgangsverbindung nicht ganz sauber war, denn der S_2O_2 -Komplex läßt sich nur schlecht vom S_2O -Komplex trennen. Zwischen den beiden Erklärungen könnte man unterscheiden, wenn es gelingen würde das S 2p-Spektrum schon nach sehr kurzer Meßdauer auszuwerten. Denn bei der ersten Möglichkeit (Umlagerung des Sauerstoffs) würde man noch das Spektrum des reinen S_2O_2 -Komplexes sehen, während man für eine verunreinigte Ausgangssubstanz bereits zu Beginn der Messung die drei S 2p-Banden finden würde. Leider war das Rauschen im Spektrum so stark, daß dieses erst nach 8 Durchläufen auswertbar war, und damit eine eindeutige Entscheidung nicht möglich ist.

Auch die Elemente C, Ir, P, Cl und F wurden ESCA-spektroskopisch vermessen. In der Tabelle 7 sind die Bindungsenergien einiger innerer Elektronen dieser Elemente aufgeführt.

Aus der Konstanz der Bindungsenergie der Ir 4f-Elektronen kann man schließen, daß eine Änderung der Oxydationsstufe des Schwefelliganden elektronisch auf das Iridium keinen meßbaren Einfluß ausübt. Die gemessene Bindungsenergie der Ir 4f_{7/2}-Elektronen (62,3 eV) ist größer als die des Ir (0) mit 61,0 eV und nur wenig kleiner als beim Iridium der Oxydationsstufe +4 (62,7 eV für das K_2IrCl_6) (101).

Die experimentell gefundene Bindungsenergie der P 2p-Elektronen des Phosphinliganden (131,8 eV) ist praktisch gleich

Tabelle 7: Bindungsenergien (eV) innerer Elektronen der $(\text{diphos})_2\text{Ir-Schwefel Komplexe}$

Verbindung	C ¹ _{1s}	Ir 4f _{7/2}	Ir 4f _{5/2}	P _{2p}	Cl _{2p}	F _{1s}
$[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2]^+\text{Cl}^-$	285,0	62,3	65,2	131,8	197,0	
$[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}]^+\text{PF}_6^-$	285,0	62,3	65,2	131,8		686,6
$[(\text{diphos})_2\text{IrS}_2\text{O}_2]^+\text{Cl}^-$	285,0	62,3	65,3	131,9	197,1	

¹Wurde als Kalibrierungsbande gleich 285,0 eV gesetzt

der Energie der P 2p-Elektronen im Triphenylphosphin (102). Das bedeutet, daß in diesen Komplexen die π -Akzeptorstärke des Phosphinliganden etwa so groß ist wie dessen σ -Donorstärke.

Die Bindungsenergien der inneren Elektronen der Elemente Cl und F stimmen erwartungsgemäß beim Cl mit dem Wert für das Cl^- überein, während sie beim Fluor etwas größer sind, entsprechend einer geringeren negativen Ladung als im F^- -Anion.

Die Ergebnisse der ESCA-spektroskopischen Untersuchungen an den Iridium-Schwefel Komplexen kann man zu folgenden Punkten zusammenfassen:

1. In den S 2p-Spektren aller drei Komplexe tritt eine Bande bei 162,6 eV auf, die einem Schwefel der Oxydationsstufe -2 bis -1 zugeordnet werden kann. In den Spektren der S_2O - und S_2O_2 -Komplexe findet man eine weitere Bande bei 165,2 eV, die von einer S-O Gruppierung herrührt. Eine weitere Bande geringerer Intensität von 168,3 eV Bindungsenergie tritt nur im Spektrum des S_2O_2 -Komplexes auf. Dieser Peak muß von einer SO_3 -Gruppe herrühren. Wahrscheinlich zersetzt sich der S_2O_2 -Komplex während der Messung.
2. Die Lage der 4f-Photoelektronenbanden des Ir bleibt von einer Oxydation des Schwefels unberührt. Offensichtlich wird die Atomladung des Iridiums weitgehend durch die Bindungen der Phosphinliganden beeinflusst.
3. Die Phosphor 2p-Elektronen haben im Phosphinliganden des Komplexes praktisch die gleiche Bindungsenergie wie im reinen Triphenylphosphin. Die π -Akzeptorstärke des Phosphors ist bei den gemessenen Verbindungen etwa so groß wie die σ -Donorstärke.
4. Die Bindungsenergien der inneren Elektronen der Elemente Cl und F stimmen beim Chlor mit dem Wert für das Cl^- überein, während sie beim Fluor etwas größer sind als im F^- -Anion, entsprechend einer geringeren negativen Ladung des Fluors.

5.4. ESCA-spektroskopische Untersuchungen an RbAu- und CsAu-Verbindungen

Durch Zusammenschmelzen von Metallen erhält man im allgemeinen Legierungen, die metallische Eigenschaften wie die Ausgangsprodukte haben. Wenn man aber Metalle sehr unterschiedlicher Elektronegativität zusammenschmilzt, könnte es durchaus zu einem Elektronentransfer vom schwach zum stark elektronegativen Partner kommen. Das Metall mit der größten Elektronegativität ist das Gold (Die Paulingsche EN ist gleich 2,4), während die höheren Alkalimetalle zu den elektropositivsten Elementen gehören (Die Paulingsche EN für Rb ist gleich 0,8; für Cs gleich 0,7). Für den Ionencharakter einer Rb-Au bzw. Cs-Au Bindung erhält man nach Gl.9 (Seite 10):

$$I_{\text{RbAu}} = 47 \%$$

$$I_{\text{CsAu}} = 51 \%$$

Beide Verbindungen sollten nach diesen einfachen Betrachtungen weitgehend ionisch aufgebaut sein.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit (103) wurde angedeutet, daß der "flüssige Halbleiter" Cäsium-Gold beträchtlichen ionischen Charakter haben sollte. Diese Vermutung wurde hauptsächlich durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (104) und der Thermospannung (105) nahegelegt.

Bandstrukturrechnungen am CsAu nach der KKR-Methode (106) ergaben, daß sich im obersten besetzten Valenzband 70 % der Ladung in der Goldsphäre und nur 2 % in der Sphäre des Cäsiums befinden.

Wenn diese Verbindungen ionischen Charakter haben, sollte man eine chemische Verschiebung in den ESCA-Spektren der Elemente finden.

Zur Aufnahme der Photoelektronenspektren von RbAu bzw. CsAu wurden die Substanzen unter Schutzgasatmosphäre auf einen Mo-Kopf des Probenhalters gebracht. Der Probenhalter wurde dann in eine mit einem Ring abgedichtete Metallhülse gesteckt und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. So schnell wie möglich wurden die Proben zum Spektrometer gebracht. Da der Probenhalter aus der Metallhülse herausgenommen und in die Öffnung der Präparationskammer eingebracht wurde, mußten beide Substanzen etwa 2 Sekunden der Luft ausgesetzt werden.

Durch die Stickstoffkühlung der Metallhülse wird aber flüssiges oder festes Argon auf der Probe niedergeschlagen, so daß sie mit einer "Schutzschicht" in das Spektrometer eingeführt wurden.

Zunächst wurde von beiden Proben ein Röntgen- und Photoelektronenspektrum aufgenommen. Dann wurden die Proben 1 h mit Ar^+ -Ionen von 500 eV beschossen und wiederum die gleichen Spektren wie vor dem Ionenbeschuß aufgenommen. Ich will im Rahmen dieser Arbeit nur die Photoelektronenspektren der inneren Elektronen diskutieren. Die Valenzbandspektren mit Röntgen- und UV-induzierter Elektronenemission werden an anderer Stelle ausführlich besprochen (107).

Die nach dem Ar^+ -Ionenbeschuß aufgenommenen Spektren unterscheiden sich vor allem von den vor dem Beschuß aufgenommenen Spektren durch die viel schwächeren Banden des Kohlenstoffs und Sauerstoffs.

Kalibriert wurden die Spektren mit der C 1s-Bande des Pumpenöls (E_b C 1s = 285,0 eV).

Die Bindungsenergie der $\text{Rb } 3d_{5/2}$ -Elektronen beträgt 110,0 eV. Die $\text{Cs } 4d_{5/2}$ -Elektronen haben eine Bindungsenergie von 75,3 eV. Diese Werte stimmen recht gut mit den Daten der Rb- und Cs-Ionen überein (85). Leider gibt es in der Literatur keine zuverlässigen Angaben über die Bindungsenergien dieser Elektronen in den reinen Metallen, so daß man eine chemische Verschiebung dieser Elemente gegenüber dem nullwertigen Zustand nicht direkt feststellen kann.

Die gemessene Bindungsenergie der $\text{Au } 4f_{7/2}$ -Elektronen beträgt sowohl für das RbAu als auch für das CsAu reproduzierbar 82,7 eV. Beim metallischen Gold beträgt dagegen die Bindungsenergie dieser Elektronen 83,8 eV (74).

In Abb. 30 ist die Bindungsenergie der $\text{Au } 4f_{7/2}$ -Elektronen in Abhängigkeit von der Oxydationsstufe des Goldes aufgetragen. Die Werte wurden der Literatur entnommen (108). Aus der Abbildung 30 geht hervor, daß in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie der $\text{Au } 4f_{7/2}$ -Elektronen und der Oxydationsstufe des Goldes besteht.

Extrapoliert man diese Gerade über die Oxydationsstufe 0 hinaus zu negativen Werten, so sieht man, daß der Bindungsenergie von 82,7 eV ungefähr eine Oxydationsstufe von -1 entspricht.

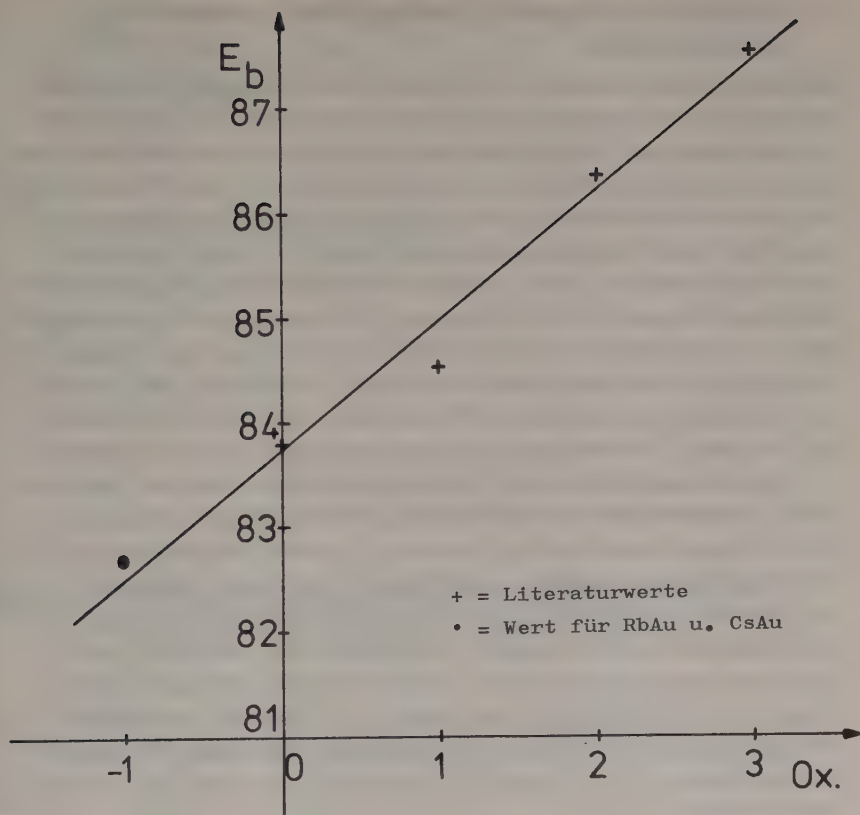


Abb. 30: Bindungsenergie E_b der Au $4f_{7/2}$ -Elektronen als Funktion der Oxydationsstufe (Ox) des Goldes

Man kann also vereinfacht sagen, daß RbAu und CsAu als Rb^+Au^- , bzw. Cs^+Au^- vorliegen. Damit wurde zum erstenmal spektroskopisch die Existenz eines "Au⁻- Ions" nachgewiesen.

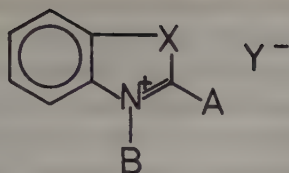
5.5. ESCA-spektroskopische Untersuchungen an organischen Ammoniumsalzen

Organische Verbindungen sind bisher recht intensiv mit Hilfe der ESCA-Spektroskopie untersucht worden (22). Trotzdem steht die Anwendung der ESCA-Spektroskopie zur Untersuchung von Problemen der organischen Chemie noch am Anfang ihrer Entwicklung. Das liegt zum Teil daran, daß eine große Anzahl spektroskopischer Methoden in der organischen Chemie in Konkurrenz zur ESCA-Spektroskopie stehen. Nun ist das Auflösungsvermögen der ESCA-Spektroskopie nicht sehr groß (Halbwertsbreite der Banden über 1 eV bei maximaler chemischer Verschiebung von etwa 10 eV). Deshalb wird die ESCA-Spektroskopie bei Problemen der Strukturaufklärung von Kohlenstoffverbindungen wohl nie Methoden wie ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektroskopie den Rang ablaufen können.

Anders dagegen sind die Verhältnisse, wenn man bei organischen Verbindungen mit Heteroatomen direkt über diese Atome Informationen erhalten will und nicht erst indirekt über die benachbarten Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome. Besonders solche Heteroatome, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht oder nur schwierig zu untersuchen sind, können, wie überhaupt alle Atome des Periodensystems, mit der ESCA-Spektroskopie leicht vermessen werden (109). Hier entwickelt sich ein wichtiges Anwendungsgebiet der ESCA-Spektroskopie. Besonders Fragen der Ladungsverteilung in Molekülen lassen sich elegant mit dieser Methode lösen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von heterocyclischen Ammoniumsalzen der folgenden allgemeinen Struktur untersucht (Abb. 31).

Die zu vermessenden Substanzen wurden auf Probenhalter gepreßt, auf die ein mit Gold überzogenes Kupfergitter angelötet war. Als Anregungsquelle diente eine Röntgenröhre mit Mg-Anode. Um höchste Auflösung zu erreichen, wurden die Spektren mit 20 V Analysatorspannung gefahren. Von jeder Substanz wurde jeweils ein Spektrum von drei verschiedenen Präparationen aufgenommen, wobei jedes Spektrum die Akkumulation von mindestens 20 Durchläufen darstellte. In der Tabelle 8 sind die gemessenen Bindungsenergien der N 1s-Elektronen der verschiedenen Verbindungen zusammengestellt. Die Spektren wurden mit der C 1s-Bande des aromatischen Ringes ($E_b \text{ C } 1s = 285,0 \text{ eV}$) kalibriert.



$X = \text{CH}=\text{CH}, \text{C}(\text{CH}_3)_2, \text{O}, \text{S}$

$Y = \text{J}, \text{BF}_4$

$A = \text{CH}_3$

$B = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$

Abb. 31 : Allgemeine Struktur der vermessenen Ammoniumsalse

Tabelle 8 : N 1s-Bindungsenergien der verschiedenen Ammoniumsalze mit der allgemeinen Struktur in Abb.

$E_b \text{ N } 1s \text{ (eV)}^1$	X	Y	A	B
401,5	S	J	CH_3	C_2H_5
401,5	S	BF_4	CH_3	C_2H_5
401,6	$\text{CH}=\text{CH}$	BF_4	CH_3	C_2H_5
401,6	$\text{CH}=\text{CH}$	BF_4	CH_3	CH_3
401,9	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	BF_4	CH_3	CH_3
402,0	O	BF_4	CH_3	CH_3

¹Die Reproduzierbarkeit der Bandenlage beträgt etwa 0,05 eV

Der Tabelle 8 kann man entnehmen, daß die N 1s-Bindungsenergien insgesamt nur in einem Bereich von 0,5 eV variieren. Dies ist auch für strukturell so ähnliche quartäre Stickstoffverbindungen zu erwarten (110).

In erster Näherung hängt die Bindungsenergie der inneren Elektronen von der Ladung am ionisierten Atom ab (7). Nun gibt es eine große Zahl von Methoden zur Berechnung der Atomladun-

gen, von einfachen Valenzstrukturbetrachtungen bis zu den aufwendigen ab initio Rechnungen. In der Mitte zwischen diesen beiden Extremen liegt die CHELEQ-Methode (40,41). Hiernach werden die Partialladungen der Atome so berechnet, daß die Elektronegativitäten der bindenden Atomorbitale des Moleküls gleich sein müssen. Es werden also bei diesem Verfahren solange Elektronen "verschoben", bis die Elektronegativitäten der Orbitale gleich sind.

In der Abb.32 sind die nach der CHELEQ-Methode berechneten Ladungen der Stickstoffatome gegen die gemessenen Bindungsenergien aufgetragen.

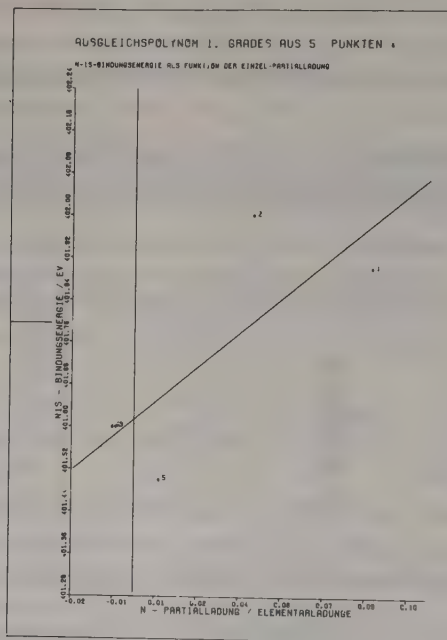


Abb.32 : Partialladung der Stickstoffatome in Abhängigkeit von der gemessenen N 1s-Bindungsenergie

Die Ausgleichsgerade der Abb.32 wurde wie üblich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Man sieht

anhand der Abb.32 ,daß noch eine brauchbare Korrelation der berechneten Ladung mit der gemessenen Bindungsenergie der N 1s-Elektronen besteht.

Wenn man die Atomladung an den Stickstoffatomen mit einer rechnerisch aufwendigeren Methode, dem CNDO/2 Verfahren (111) berechnet, so erhält man eine negative Korrelation zwischen gemessener Bindungsenergie und berechneter Ladung an den Atomen. Hiernach müßte also die Bindungsenergie der inneren Elektronen mit zunehmender negativer Ladung am ionisierten Atom steigen, ein physikalisch wenig sinnvoller Zusammenhang. Eine negative Korrelation tritt natürlich nur dann auf, wenn man einen sehr kleinen Bereich der chemischen Verschiebung (hier 0,5 eV) betrachtet, da kleine Unzulänglichkeiten der Theorie oder der Rechnung das Vorzeichen der Geradensteigung umkehren können.

Im allgemeinen ist es aus theoretischen Überlegungen heraus günstiger, bei der Berechnung der Bindungsenergien der inneren Elektronen neben der Ladung am ionisierten Atom auch noch die Ladungen an den anderen Atomen des Moleküls zu berücksichtigen (8). Man erhält dann die Gleichung

$$E_i = k \cdot Q_i + \sum_{B \neq A} Q_B / R_{AB} + 1 \quad (41)$$

E_i = Bindungsenergie eines inneren Elektrons am Atom i

Q_i = Ladung des Atoms i

Die anderen Symbole der Gl. 41 sind nach den Gleichungen 11 und 12 erläutert.

Wenn man die nach der CNDO/2 - Methode (112) berechneten Ladungen in Gl. 41 einsetzt und hieraus die Bindungsenergien der inneren Elektronen berechnet, so stimmen die berechneten Bindungsenergien gut mit den gemessenen N 1s-Bindungsenergien überein (Abb. 33).

Die Standardabweichung von gemessener und berechneter Bindungsenergie beträgt 0,1737, der Korrelationskoeffizient 0,8946, ein für derartige Rechnungen in der ESCA-Spektroskopie gutes Ergebnis.

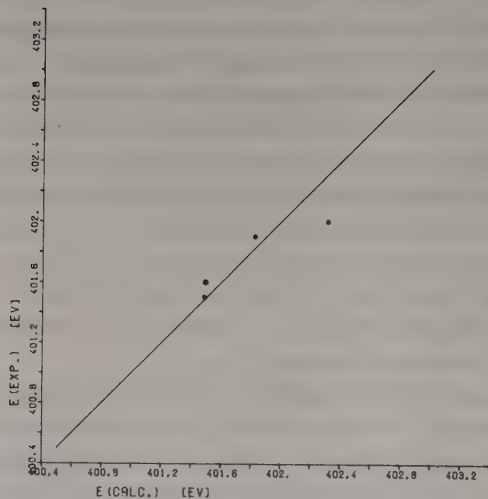


Abb.33: Berechnete N 1s-Bindungsenergie in Abhängigkeit von der gemessenen Bindungsenergie

Wie man an diesem Beispiel sieht, kann man viele Fragen von theoretischem Interesse aus dem Gebiet der organischen Chemie, wie z.B. die nach der Ladungsverteilung in den Molekülen, mit der ESCA-Spektroskopie beantworten.

6. Oberflächenanalyse

Die Oberflächenempfindlichkeit der ESCA-Spektroskopie wurde bereits von Siegbahn (7) nachgewiesen. Die Dicke der Oberflächenschicht, über die man mit der ESCA-Spektroskopie Informationen erhalten kann, ist ausschließlich durch die mittlere Austrittstiefe der ungestreuten Photoelektronen und nicht durch die Eindringtiefe der anregenden Röntgenstrahlung bestimmt. Gegen die mittlere Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, die um etwa $10\ 000\ \text{\AA}$ liegt, ist die Austrittstiefe der Photoelektronen (ca. $50\ \text{\AA}$) sehr klein. Auf ihrem Weg zur Oberfläche des Festkörpers werden die aus dem Innern der Probe herausgeschlagenen Photoelektronen mehrmals unelastisch gestreut und entweder vom Festkörper absorbiert oder sie erreichen mit einer geringeren kinetischen Energie die Oberfläche und tragen so zum Untergrund des Spektrums bei. Nur die aus einer dünnen Oberflächenschicht stammenden Photoelektronen können zum großen Teil ohne Energieverlust durch unelastische Streuung aus der Probe heraustreten und ergeben im Photoelektronenspektrum die charakteristischen scharfen Banden.

Über die Dicke dieser Schicht, die natürlich stark von der kinetischen Energie der Photoelektronen und dem vermessenen Material abhängt, gibt es in der Literatur recht unterschiedliche Angaben (60, 73, 113). Am genauesten ist die mittlere freie Austrittstiefe, abgekürzt MFP, bei den Metallen bekannt. Für die Abhängigkeit der MFP von der kinetischen Energie der Photoelektronen findet man folgenden Zusammenhang: Von 0 bis 10 eV bleibt die MFP etwa konstant; bei Zunahme der kinetischen Energie von 10 auf 50 eV nimmt der Wert der MFP von ca. $30\ \text{\AA}$ auf $5\ \text{\AA}$ ab und steigt bei höherer kinetischer Energie der Elektronen wieder langsam an. Bei einer kinetischen Energie von 2000 eV beträgt die MFP wieder etwa $20 - 30\ \text{\AA}$ (60).

Der allgemeine Verlauf der Abhängigkeit der MFP von der kinetischen Energie der Photoelektronen läßt sich, zumindest qualitativ, verstehen. Wichtige Energieverlustprozesse der Photoelektronen sind die Streuung an gebundenen Atomelektronen und die Erzeugung von Plasmonen. Nun müssen die Elektronen zur Plasmonenerzeugung eine Mindestenergie von etwa 10 eV besitzen (30). Für Elektronen mit geringerer kinetischer Energie fällt dieser Energieverlustprozess weg. Ihre mittlere Aus-

trittstiefe ist entsprechend größer. Das flache Minimum der MFP bei $E_{\text{kin}} = \text{ca. } 50 \text{ eV}$ zeigt, daß in dieser Energieregion die Wahrscheinlichkeit der Streuung der Photoelektronen durch gebundene Elektronen und die Wahrscheinlichkeit der Plasmonenerzeugung ihr Maximum erreicht. Oberhalb von 100 eV kinetischer Energie nimmt in erster Näherung die MFP in einem Log/Log-Diagramm linear mit der Energie zu. Als ungefähre Größe der MFP in den verschiedenen Materialien kann man folgende Werte annehmen (60):

Metalle :	5 - 20 Å
Oxide :	15 - 40 Å
Polymere :	40 - 100 Å

Ich bin in meinen Untersuchungen von diesen Zahlen ausgegangen. Das Verhältnis der Elementkonzentrationen wurde nach Gl.28 ermittelt.

6.1. Untersuchungen an Zeolithen A

In den letzten Jahren ist ein steigendes wissenschaftliches und technisches Interesse an den zeolithischen Molekularsieben zu beobachten, die wegen ihrer spezifischen Oberflächenstruktur als Adsorptionsmittel und Katalysatoren breite Anwendung gefunden haben (114). Da Adsorption und Katalyse in den äußeren Schichten der Zeolithe stattfinden, ist die Kenntnis der Oberflächenzusammensetzung von größter Bedeutung. Studien am Zeolith A, dem ersten syntetischen Zeolith (115), sind besonders wichtig, da die hierbei gewonnenen Erkenntnisse in vielen Fällen auf andere Zeolithe, sowie andere kristalline und amorphe Materialien übertragen werden können (116).

Die Eigenschaften der Oberfläche sind bereits mit verschiedenen Methoden untersucht worden (117 - 120). In einer neueren Veröffentlichung (121) wird über Ergebnisse berichtet, die mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie gewonnen wurden. Die Autoren dieser Arbeit haben aber die Elementempfindlichkeitsfaktoren von Wagner (62), die für eine Al-Anode gelten, zur Korrektur der mit einer Mg-Anode durchgeführten Messungen verwendet. Ich habe überprüft, ob tatsächlich, wie in (121) behauptet, Oberfläche und Gesamtprobe des Zeoliths A unterschiedlich zusammengesetzt sind, oder ob

die von Tempere et.al. (121) gefundenen Werte auf die falschen Empfindlichkeitsfaktoren zurückzuführen sind (122). Denn die Elementempfindlichkeitsfaktoren des Siliziums unterscheiden sich für die Al $K\alpha$ - und Mg $K\alpha$ -Strahlung um mehr als den Faktor 2, während sie sich beim Al kaum ändern (62,66).

Verschiedene Studien über die kristallinen Zeolithe, als Beispiel sei die Arbeit von Tsitsishvili und Andronikashvili (123) erwähnt, haben gezeigt, daß die Eigenschaften der Zeolithe stark von den Kationen abhängen, welche die negative Ladung des Alumosilikatgerüsts kompensieren. Im Rahmen dieser Arbeit habe ich eine Reihe von Kupfer- (122), Kobalt- (124) und Eisen-dotierten (125) Zeolithen untersucht.

Bei den Kobalt-dotierten Zeolithen ist die Frage nach der Oxydationsstufe des Kobalts in der von der ESCA-Spektroskopie erfaßten Oberflächenschicht von etwa 25 Å (MFP bei Oxiden) von besonderem Interesse. Denn in einer kürzlich erschienenen Arbeit (126) wurde nachgewiesen, daß unter bestimmten Bedingungen das in den Zeolithen gebundene Co(II) zu Co(III) oxydiert werden kann. Da in der Oberflächenschicht des Zeoliths andere energetische Verhältnisse als im Inneren herrschen, ist es durchaus möglich, daß in dieser Schicht auch unter den üblichen experimentellen Bedingungen des Austausches mit wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur eine Oxydation des Kobalts stattfinden kann.

In den Modifikationen des Siliziumdioxids (Quarz, Cristobalit, Tridymit) lassen sich die Si-Atome u.a. durch Al, Fe und P substituieren (127). Auch in den Zeolithen sollte eine begrenzte Substitution von Si oder Al durch P bzw. Fe möglich sein. Tatsächlich konnten in Syntheseversuchen des Zeoliths A 5-10 Gew. Prozent P_2O_5 in das Kristallgitter eingebaut werden (128). Nun konnten McNicol et.al. anhand von Phosphoreszenzspektren zeigen, daß geringe Mengen von Fe^{3+} -Ionen tetraedrisch koordinierte Al^{3+} -Gitterplätze besetzen können (129). Wenn größere Mengen des Aluminiums durch das dreiwertige Eisen überhaupt im Zeolithgitter ersetzbar sind, dann sicherlich aus energetischen Gründen am wahrscheinlichsten in der Oberflächenschicht. Wenn also in der Oberfläche keine Substitution des Al^{3+} durch Fe^{3+} stattfindet, dann ist

ein Ersatz des Al durch Fe auch für den ganzen Kristall mit ziemlicher Sicherheit auszuschließen.

Für die Messung wurden die Proben auf ein mit Gold überzogenes Kupfergitter gepreßt. Von jeder Probe wurden mindestens 3 Spektren von verschiedenen Präparationen vermessen, um einen Fehler bei der Probenahme zu vermeiden. Die Röntgenröhre hatte eine Al-Anode. Ich habe die Al- und nicht die Mg-Anode als Anregungsquelle gewählt, weil für die erstere die meisten Elementempfindlichkeitsfaktoren bekannt sind. Im allgemeinen war das Vakuum in der Analysatorkammer etwa 10^{-9} Torr. Um auch die evtl. bei diesem Vakuum auftretende Oberflächenkontamination durch das Pumpenöl als Störungsquelle auszuschalten, wurden die Spektren nach dem Multiple Scan Verfahren aufgenommen:

Scan 1, Region 1; Scan 1, Region 2; ... Scan 1, Region n;
Scan 2, Region 1; ... usw.

Jedes Spektrum besteht aus mindestens 10 Durchläufen. Falls das auf der Oberfläche sich niederschlagende Pumpenöl tatsächlich den Photoelektronenstrom schwächen sollte, geschieht dies für die Elektronen aller Elemente in annähernd gleichem Ausmaß.

Die Intensität einer Photoelektronenbande kann man über die Peakfläche, oder aber auch, wenn das Verhältnis der Halbwertsbreiten der verschiedenen Banden konstant ist, über die Peakhöhe auswerten. Die Elementempfindlichkeitsfaktoren für die Auswertung über die Peakhöhe oder die Peakfläche sind ein wenig voneinander verschieden (62). Die Spektren wurden nach beiden Verfahren ausgewertet. Die in den Tabellen angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus allen Messungen und den beiden verschiedenen Auswerteverfahren. Die Bestimmung der Peakhöhe und der Peakfläche erfolgte durch ein Softwareprogramm des Datensystems 3040. Die Peakfläche und die Peakhöhe wurden durch ein von mir in der Programmiersprache FOCAL geschriebenes Programm weiterverarbeitet. Als Endergebnis erhielt man direkt das Konzentrationsverhältnis der Elemente in Atomprozenten.

Als Elementempfindlichkeitsfaktoren habe ich die Daten von Wagner (62) eingesetzt. Da Wagner für das Element Ko-

balt keinen Faktor angibt, wurde dieser Wert der Arbeit von Nefedov et.al. (64) entnommen. Um die von Nefedov und Wagner angegebenen Faktoren gleichzeitig in einem Rechengang benutzen zu können, mußten Nefedov's Empfindlichkeiten, entsprechend den Wagnerschen Werten, auf die Elementempfindlichkeit $F_{1s} = 1$ umgerechnet werden.

Die Kupfer-dotierten Zeolithe wurden durch Rühren von synthetischem Zeolith A mit einer wässrigen Lösung von CuSO_4 hergestellt. Nach dem Abnutschen wurde normalerweise mit Wasser, in einem Fall mit 1%-iger NaOH-Lösung sulfatfrei gewaschen.

Damit das Eisen überhaupt die Möglichkeit hat, das Aluminium im Gitter zu ersetzen, wurde bereits bei der Zeolithsynthese festes $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ der Aluminatlauge vor der Fällung zugesetzt. Nach der Fällung wurde abgenutscht und mit Wasser auf $\text{pH} = 10 - 10,5$ ausgewaschen.

Die Ergebnisse der Oberflächenanalyse sind zusammen mit einigen anderen Daten in den Tabellen 9-12 aufgeführt.

Die Analysenwerte der Gesamtprobe zeigen, daß es sich bei dem untersuchten Material innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode um nahezu ideale Zeolithe des Typs A handelt, welche die Summenformel $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ haben (115,130).

Bei den undotierten Zeolithen liegt an der Oberfläche im Mittel ein Verhältnis $\text{Na}/\text{Al}/\text{Si}$ wie $0,97 : 0,66 : 1$ vor, d.h. es herrscht an der Oberfläche ein deutlicher Überschuß an Silizium und Natrium. In der Gesamtanalyse der untersuchten Proben macht sich dieser Überschuß in den äußeren Schichten natürlich nicht bemerkbar. Auch bei den dotierten Zeolithen findet man in der Oberflächenschicht im Durchschnitt ein Verhältnis von Al/Si wie etwa $2 : 3$, was deutlich vom Verhältnis $1 : 1$ in der Gesamtprobe abweicht.

Die Genauigkeit der Resultate beträgt etwa $\pm 15\%$, sodaß die unterschiedlichen Zusammensetzungen von Oberfläche und Gesamtprobe nicht durch Meßwertschwankungen vorgetäuscht werden. Die Fehler von $\pm 15\%$ beruhen im wesentlichen auf den unsicheren Empfindlichkeitsfaktoren. Die Reproduzierbarkeit der Messungen selbst ist erheblich besser. Eine Verfälschung der Ergebnisse durch Oberflächenkontamination ist

Tabelle 9: Zusammensetzung der undotierten Zeolithe

Probe	Verhältnis in der Gesamtprobe	Verhältnis in der Oberfläche
Zeolith A Nr.1	Na/Al/Si = 0,97:1,01:1	Na/Al/Si = 0,99:0,65:1
Zeolith A Nr.2	Na/Al/Si = 1 : 1,11:1	Na/Al/Si = 0,95:0,67:1

Tabelle 10: Zusammensetzung der Cu-dotierten Zeolithe

Bezeichnung der Zeolithe	Sulfatfrei gewaschen mit	An der Luft getrocknet bei (°C)	Cu-Gehalt (%)	Gesamtprobe	Oberflächen-zusammensetzung
				Anzahl Atome pro Formeleinheit ¹	Na /Al /Si /Cu
Cu (1)	H ₂ O	200	0,12	0,003	0,89 : 0,65 : 1 : 0
Cu (2)	H ₂ O	200	1,10	0,03	0,86 : 0,65 : 1 : 0,12
Cu (3)	H ₂ O	100	9,73	0,28	0,13 : 0,66 : 1 : 0,36
Cu (4)	H ₂ O	100	20,04	0,58	0 : 0,75 : 1 : 0,40
Cu (5)	1%-ige NaOH	200	9,68	0,28	0,87 : 0,62 : 1 : 0,47

¹Formeleinheit: Na₁₂((AlO₂)₁₂ (SiO₂)₁₂) • 27 H₂O

Tabelle 11: Zusammensetzung der Co-dotierten Zeolithe

Bezeichnung der Zeolithe	An der Luft getrocknet bei (°C)	Co-Gehalt (%)		Oberflächenzusammensetzung Na / Al / Si / Co
			Anzahl Atome pro Formeleinheit	
Co (0)	105	0	0	0,99 : 0,65 : 1 : 0
Co (1)	200	0,12	0,04	0,85 : 0,60 : 1 : 0,06
Co (2)	200	1,61	0,60	0,69 : 0,67 : 1 : 0,43
Co (3)	105	2,3	0,86	0,45 : 0,69 : 1 : 0,45
Co (4)	105	5,2	1,93	0,27 : 0,66 : 1 : 0,38
Co (5)	200	10,48	3,90	0,13 : 0,61 : 1 : 0,38
Co (6)	200	11,56	4,30	0,09 : 0,60 : 1 : 0,32

1
8
3
1

Tabelle 12. Zusammensetzung der Fe-dotierten Zeolithe

Bezeichnung der Zeolithe	An der Luft getrocknet bei (°C)	Fe-Gehalt Gesamtprobe (%)	Anzahl Atome, pro Formeleinheit	$\hat{=}$ Si:Fe	Oberflächen- zusammensetzung Na / Al / Si / Fe
Fe (0)	100	0	0	1 : 0	0,99 : 0,65 : 1 : 0
Fe (1)	200	0,017	0,007	1 : 0	0,70 : 0,60 : 1 : 0
Fe (2)	200	0,052	0,02	1 : 0,002	0,88 : 0,63 : 1 : 0
Fe (3)	200	0,58	0,23	1 : 0,02	0,92 : 0,64 : 1 : 0,07
Fe (4)	100	2,40	0,94	1 : 0,08	0,88 : 0,62 : 1 : 0,17
Fe (5)	100	5,0	1,96	1 : 0,16	0,93 : 0,59 : 1 : 0,21
Fe (6)	100	10,1	3,96	1 : 0,33	1,18 : 0,70 : 1 : 0,45
Fe (7)	100	15,7	6,16	1 : 0,51	1,23 : 0,67 : 1 : 0,62

bei dem oben beschriebenen Multiple Scan Verfahren auszu-schließen. Ein Matrixeffekt, der die vom Aluminium und Silizium herrührenden Elektronen verschieden stark schwächt, ist sehr unwahrscheinlich, da sich die kinetischen Energien der Al 2s - ($E_{\text{kin}} = 118 \text{ eV}$) und der Si 2p-Elektronen ($E_{\text{kin}} = 100 \text{ eV}$) nur wenig unterscheiden.

Während der Synthese der Zeolithe A oder der Auswasch-prozeduren muß also Aluminium aus der Oberfläche herausge-löst worden sein. Durch den Ersatz von Silizium durch Alu-minium wäre in der Oberflächenschicht für den Ladungsaus-gleich durch Na^+ -Ionen ein Verhältnis von Na zu Al zu Si wie 0,66 : 0,66 : 1 zu erwarten. Man findet aber eine um etwa 50% höhere Na-Konzentration. Diese Tatsache deutet auf das Vorhandensein endständiger SiONa -Gruppen hin.

Bei der Berechnung der in Tabelle 10 angegebenen Ana-lysenenergebnisse wurde für Kupfer der Elementempfindlich-keitsfaktor 1,5 von Jörgensen und Berthou (65) eingesetzt. Diese Autoren haben für Cu(I) den Faktor 3, für Cu(II) 1,5 angegeben. Es mußte also die Oxydationsstufe des Kupfers bestimmt werden. Nun ist bekannt, daß beim $2p_{3/2}$ -Photoelek-tronenspektrum das Cu(II) eine "shake up" Bande bei einer Bindungsenergie von etwa 943 eV hat, während beim Cu(I) ei-ne Bande in dieser Form nicht vorhanden ist (60). Aus dem Cu-Photoelektronenspektrum kann man entnehmen, daß es sich um Cu(II) handelt (Abb. 34).

Die Cu-Konzentration in der Oberflächenschicht von Kupfer-dotierten Zeolithen ist nicht identisch mit dem durch-schnittlichen Cu-Gehalt der Gesamtprobe. Zwar nimmt die Oberflächenkonzentration des Kupfers mit der Gesamtkon-zentration zu, jedoch nur bis zu einem Sättigungswert, der bei Cu (3) (Tabelle 10) nahezu erreicht ist.

Die gefundenen Werte lassen sich durch einen normalen Austausch der Na^+ -Ionen durch Cu^{2+} -Ionen erklären. Denn wenn man den gefundenen Wert von etwa 0,9 Äquivalenten Na^+ in der Oberfläche undotierter Zeolithe zugrundelegt, dann wird innerhalb der Fehlergrenzen dieser Wert durch die Sum-me der Äquivalente von Na^+ und Cu^{2+} immer erreicht. Erwar-tungsgemäß fügt sich der mit 1%-iger Natronlauge sulfatfrei gewaschene Zeolith Cu (5) in dieses einfache Schema nicht

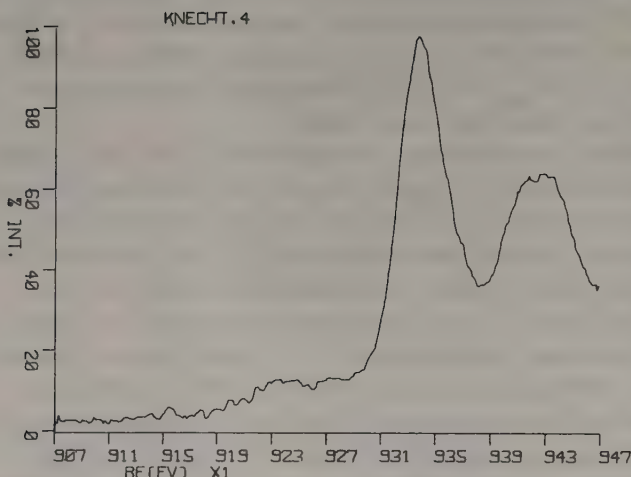


Abb.34 : Cu $2p_{3/2}$ -Photoelektronenspektrum des Cu-ausgetauschten Zeoliths

ein. Es ist nicht überraschend, daß nach der Behandlung mit NaOH durch einen $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^{+}$ -Austausch wieder ein Verhältnis von Na/Al/Si wie im undotierten Zeolith gefunden wird. Von Interesse ist jedoch der trotzdem noch vorhandene, hohe Cu-Gehalt an der Oberfläche. Das Kupfer ist wohl in der Oberflächenschicht als $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, usw. adsorbiert. Nun haben diese Verbindungen im ESCA-Spektrum ähnliche chemische Verschiebungen, sodaß man aus einem Gemisch dieser Substanzen aufgrund des Spektrums die Einzelbestandteile nicht identifizieren kann.

Bei den Kobalt-dotierten Zeolithen (Tabelle 11) war eine Korrektur an der Intensität der Si $2p$ -Bande anzubringen, da die Peaks der Co $3s$ - und der Si $2p$ -Elektronen praktisch vollständig überlappen. Die quantitative Bestimmung des Kobalts erfährt hierdurch keine Beeinträchtigung, weil der Co-Gehalt ohnehin über die Co $2p_{3/2}$ -Bande bestimmt wurde. Bei der Berechnung des Silizium-Gehaltes über die Si $2p_{3/2}$ -Schale wurde der Beitrag der Intensität durch die Co $3s_{1/2}$ -Elektronen

rechnerisch korrigiert. Dieser Korrekturrechnung lag ein Empfindlichkeitsfaktor von 0,07 für die $\text{Co } 3s_{1/2}$ -Bande zugrunde (66).

Der Tabelle 11 ist zu entnehmen, daß mit wachsender Kobalt-Konzentration der Gesamtprobe der Natrium-Gehalt der Oberfläche kontinuierlich abnimmt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Kupfer-dotierten Zeolithen tritt aber in der Oberfläche keine dieser Abnahme entsprechende Zunahme der Co-Konzentration auf. Es gilt also in der Oberfläche nicht in jedem Fall die von Ward gemachte Bemerkung (131), daß $n \text{ Na}^+$ -Ionen durch ein M^{n+} -Ion ersetzt werden.

Die Co(II) - und Co(III) -oxide und -hydroxide kann man an "shake up" Banden, die nur bei den Co(II) -Verbindungen auftreten, eindeutig unterscheiden (132). Das $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Photoelektronenspektrum läßt sich nur so interpretieren, daß es sich um Kobalt der Oxydationsstufe +2 handelt (Abb.35).

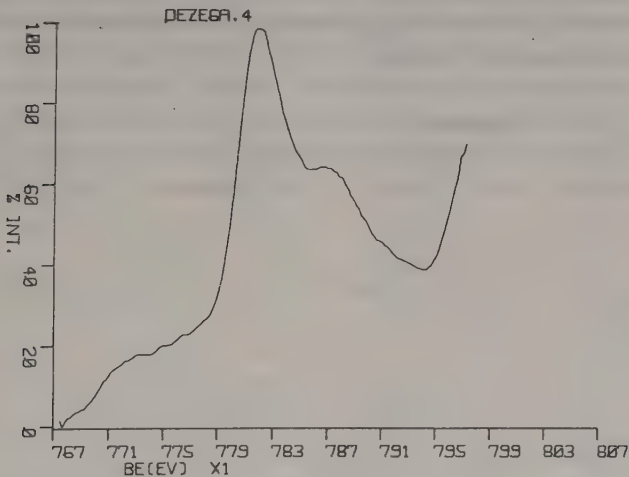


Abb.35 : $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Photoelektronenspektrum eines Co-ausgetauschten Zeoliths

Der Bindungszustand des Kobalts im Zeolith A sollte entweder den Bindungsverhältnissen im CoO oder im Co(OH)_2 entsprechen. Es gibt charakteristische Unterschiede in den ESCA-Spektren der beiden Spezies bei den Halbwertsbreiten ($2,7 \text{ eV}$ für CoO und $3,2 \text{ eV}$ für Co(OH)_2) und der Lage der $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Banden ($780,0 \pm 0,2 \text{ eV}$ für CoO und $781,0 \pm 0,2 \text{ eV}$ für Co(OH)_2). Die für das Kobalt im Zeolith A gefundenen Werte von $781,3 \text{ eV}$ für die Bindungsenergie der $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Elektronen und $3,2 \text{ eV}$ für die Halbwertsbreite der entsprechenden Bande stimmen innerhalb der Fehlerbreite der Messung mit den Daten von McIntyre und Cook (132) für das Co(OH)_2 überein.

Das optische Spektrum des hydratisierten Co(II) A-Siebs ist nach Klier (133) identisch mit dem des Hexaquokomplexes des zweiwertigen Kobalts. Nun ist hinsichtlich der elektronischen Verhältnisse am Kobalt der Aquokomplex dem Kobalt(II)-hydroxid sehr ähnlich, sodaß nach den ESCA-Daten kein CoO adsorbiert, wohl aber ein hydratisiertes Co(II) vorliegen kann.

Das Eisen kann natürlich nur dann das Aluminium im Kristallgitter ersetzen, wenn es in der Oxydationsstufe $+3$ vorliegt. Abb. 36 gibt das $2p_{3/2}$ -Photoelektronenspektrum eines Fe-dotierten Zeoliths wieder.

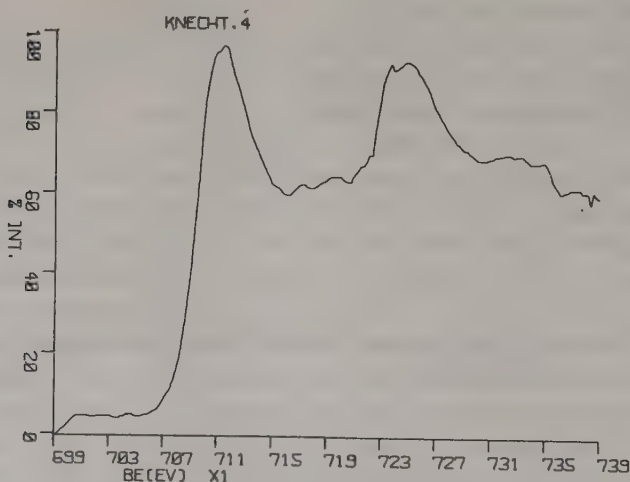


Abb. 36 : Fe $2p_{3/2}$ -Photoelektronenspektrum eines Fe-ausgetauschten Zeoliths

Aus dem Spektrum kann man eine Ionisierungsenergie von 711,4 eV für die Fe $2p_{3/2}$ -Elektronen entnehmen. Dieser Wert stimmt gut mit den von Carver et.al. (134) und von mir gefundenen Daten für das Fe_2O_3 überein. In der Oberflächenschicht ist also wie erwartet Fe(III).

Die Zahlen der Tabelle 12 zeigen, daß mit steigender Eisenkonzentration das Verhältnis von Aluminium zu Silizium konstant bleibt. Eine Substitution des Aluminiums durch das Eisen in größerem Ausmaß ist auszuschließen. Auch liefern die ESCA-Spektren dafür keinerlei Hinweise (z.B. keine Aufspaltung der Si- oder Fe-Banden). Daß allerdings eine sehr geringe Substitution stattfindet, die weit unterhalb der Erfassungsgrenze der ESCA-Spektroskopie liegt, beweist die Arbeit von McNicol et.al. (129).

Die Natrium-Gehalte der Fe-dotierten Zeolithe bleiben bei einem Verhältnis von Fe zu Si zwischen 0 : 1 bis 0,21 : 1 praktisch konstant und zwar ungefähr gleich der Na-Konzentration im undotierten Zeolith. In der alkalischen Aluminatlauge wird das Eisen zum größten Teil als Oxidhydrat ausgefällt, das bei der Fällung große Mengen an Fremdionen, hier Na^+ -Ionen, mitreißt. Das hydratisierte Eisen(III)-Oxid haftet seinerseits fest an den Zeolithkristallen und läßt sich auch durch wiederholte Auswaschprozeduren offensichtlich nicht vollständig entfernen. Hierdurch kann man die hohen Na- und Fe-Gehalte in der Oberfläche gut erklären.

6.2. Quantitative Analyse von Polymeren

Die ESCA-Spektroskopie kann auch in der Polymerchemie zu einer wichtigen Untersuchungsmethode werden. Denn neben der elementaren Zusammensetzung der Polymeren läßt sich im Fall von Copolymeren auch der prozentuale Anteil der Monomereinheiten aus den ESCA-Spektren leicht ermitteln (51). Von mir wurden vier verschiedene Copolymere aus Äthylen und Tetrafluoräthylen ESCA-spektroskopisch untersucht.

In der Tabelle 13 sind die Zusammensetzungen der vier verschiedenen Copolymeren angegeben. Am sichersten und mit dem kleinsten Fehler kann man die Zusammensetzung der Proben über das Verhältnis der C_{CH_2} - und der C_{CF_2} -Banden ermitteln. Denn die Elementempfindlichkeit dieser beiden Kohlenstoffatome muß natürlich unabhängig von Spektrometervariablen gleich sein, da sie praktisch die gleichen kinetischen Energien haben.

Tabelle 13: Zusammensetzung von verschiedenen Copolymeren aus Äthylen und Tetrafluoräthylen

Probe	Copolymerzusammensetzung Berechnet aus Peakhöhen- verhältnis		Verhältnis von $C_{CF_2} : F$ (aus Peakhöhe)
	$C_{CH_2} : C_{CF_2}$	(Mol-% C_2F_4)	
1	1,30 : 1	43	1 : 1,92
2	1,25 : 1	44	1 : 1,98
3	1,09 : 1	48	1 : 2,12
4	1,02 : 1	49	1 : 2,03

Um Änderungen der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe der Probe zu ermitteln, wurde mit einem Skalpell von den Proben jeweils eine dünne Oberflächenschicht abgetragen und nochmals ein ESCA-Spektrum aufgenommen. Innerhalb der durch die Reproduzierbarkeit der Messungen und der Auswertung gegebenen Fehlergrenzen (etwa 2%) hatte sich die Zusammensetzung

der Proben nicht geändert.

In der Tabelle 13 ist auch das Verhältnis von C_{CF_2} zu F angegeben. Diese Werte wurden aus den Peakhöhen der C 1s- und F 1s-Banden, entsprechend dem bei der Zeolithanalyse beschriebenen Verfahren, berechnet. Die Elementempfindlichkeitsfaktoren wurden der Arbeit von Berthou und Jörgensen (66) entnommen.

Führt man die Rechnungen mit den Peakflächen und den Faktoren von Clark et.al. (51) durch, so kommt man zu praktisch den gleichen Ergebnissen. Innerhalb der Fehlergrenzen der Elementempfindlichkeitsfaktoren und der Messung erhält man wie erwartet ein Verhältnis von C_{CF_2} zu F wie 1 : 2.

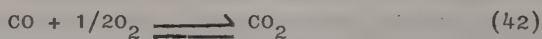
Aus dem Abstand und der absoluten Lage der verschiedenen C 1s-Banden kann man die Struktur von Copolymeren (willkürliche-, alternierende- oder Blockstruktur) bestimmen. Bei allen vier Copolymeren betrug der Abstand der C_{CH_2} - und C_{CF_2} -Banden 4,7 eV. Dieser Wert stimmt exakt mit dem von Clark et.al. (51) angegebenen Abstand für Copolymere mit alternierender Struktur überein. Die untersuchten Copolymeren haben also alle eine alternierende Struktur.

Die recht große Schnelligkeit, die gute Reproduzierbarkeit und die Möglichkeit zerstörungsfrei zu analysieren, lassen die ESCA-Spektroskopie zu einer wichtigen Methode in der Polymeranalyse werden.

6.3. Untersuchungen an Rh-Katalysatoren

Die ESCA-Spektroskopie wächst schnell zu einer wichtigen Methode der industriellen Analyse für die Untersuchung der verschiedensten Oberflächenphänomene wie Katalyse, Korrosion, Bandstruktur der Festkörper, Adhäsion und Oberflächenkontamination heran (135). Die aus dem ESCA-Spektrum erhältliche Information wie elementare Zusammensetzung der Oberfläche, chemische Bindung, Oxydationsstufen der Elemente, usw., lassen diese Methode für die Untersuchung von Katalysatoren besonders geeignet erscheinen. In vielen Fällen konnte man einen Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und Struktur des ESCA-Spektrums finden (136).

Das CO ist einer der gefährlichsten Bestandteile der Abgasabgase und der wirtschaftlich wohl günstigste Weg, den CO-Gehalt herabzusetzen, ist die Oxydation des CO zu CO₂. Nun stellt sich aber das Gleichgewicht der Reaktion



bei den in der Auspuffanlage eines Autos realisierbaren Temperaturen nur in Gegenwart von Katalysatoren noch mit genügender Geschwindigkeit ein (137). Bei Rhodiumkatalysatoren scheint sich dieses Gleichgewicht besonders schnell einzustellen.

Die Rhodiumkatalysatoren werden durch Aufbringen einer Rhodiumsalzlösung auf einen aus schmalen Röhren bestehenden Keramikkörper hergestellt und anschließend bei höheren Temperaturen im Wasserstoffstrom reduziert.

Ich habe zwei verschiedene Proben des Katalysators untersucht. Eine Probe wurde 2 h bei 800°C an der Luft und anschließend 1/2 h bei 600°C im Ofen erhitzt. Die katalytische Aktivität für die CO Verbrennung war bei der so behandelten Probe nur noch sehr gering.

Eine zweite Probe des Katalysators wurde ebenfalls 2 h bei 800°C an der Luft erhitzt, anschließend aber 1/2 h bei 600°C in einem Wasserstoffstrom behandelt. Die Aktivität des so präparierten Katalysators war wieder annähernd so groß wie die einer frisch hergestellten Probe des Katalysators.

Es war natürlich nicht möglich, den ganzen Katalysator zu vermessen, sondern es mußten einzelne Stücke herausgetrennt werden. Dazu wurde das Katalysatorgehäuse mit einem scharfen Messer vorsichtig und möglichst ohne große Erschütterung zerteilt. Denn die Rhodiumschicht haftete nur wenig an dem Keramikkörper und fiel bei größerer Erschütterung ab, sodaß man dann eben nicht mehr die Oberflächenschicht untersuchen konnte.

Die Probenstücke wurden mit doppelt klebendem Tesaband auf dem Probenhalter befestigt. Da sich bei diesem Verfahren die Probe relativ stark auflädt (zweifache Isolierung gegen den Probenhalter durch das Tesaband und den Keramikträger) war es besonders wichtig, einen geeigneten Kalibrierungsstandard zu finden. Kohlenstoff eignete sich hierzu nicht, da offensichtlich noch unterschiedliche Restmengen von Kohlenstoff auf dem Katalysator vorhanden waren. Außerdem erhielt man im Spektrum natürlich ein Signal für alle sich im Strahlungsbereich der Röntgenröhre befindlichen Kohlenstoffatome des Katalysators, des Tesabands und des Pumpenöls der Diffusionspumpen. Bei verschiedenen Präparationen der gleichen Probe erhielt ich bei der Kohlenstoffkalibrierung verschiedene chemische Verschiebungen der gemessenen Elemente Al, Rh und O. Solche unterschiedlichen chemischen Verschiebungen sind aufgrund von chemischen Argumenten zumindest für das Aluminium und den Sauerstoff auszuschließen.

Auch die Spektrenkalibrierung durch aufgedampftes Gold erwies sich wegen der breiten $Au\ 4f_{7/2}$ -Banden als nicht praktikabel. Denn das Goldsignal im Spektrum rührt sowohl von dem auf dem Katalysator als auch von dem auf dem Tesaband haftenden Gold her. Nun sind aber mit Sicherheit das Tesaband und der aufgeklebte Katalysator unterschiedlich aufgeladen, sodaß man ein brauchbares Signal vom Gold gar nicht erhalten kann.

Man muß sich also bei der Kalibrierung auf interne Referenzlinien beziehen. Die einzigen Linien des Photoelektronenspektrums, die sich hierzu eignen, sind die Banden des Aluminiums. Denn man kann annehmen, daß sich das Aluminium bei allen Proben im gleichen chemischen Zustand befindet. Das Al_2O_3 ist bereits gegen Gold als Standard vermessen worden (138). Der dort für die $Au\ 4f_{7/2}$ -Bande angenommene Wert von 82,8 eV ist aber um 1 eV gegenüber dem heute durch Präzisionsmessungen gültigen

Wert von 83,8 eV (74) zu niedrig. Nach entsprechender Umrechnung muß die Bindungsenergie der Al 2s-Elektronen im Al_2O_3 und damit auch im Keramikmaterial 122,0 eV betragen. Diese Linie wurde bei allen ESCA-Messungen an den Katalysatoren zur internen Kalibrierung benutzt.

Bei einer Spannung von 50 Volt zwischen den Platten des elektrostatischen Energieanalysators waren keine charakteristischen Unterschiede zwischen den Spektren des inaktiven und des aktiven Katalysators zu erkennen. Erst bei einer Analysatorspannung von 20 V traten charakteristische Unterschiede in den Spektren der beiden Substanzen auf. Die Abbildungen 37 und 38 geben die Rh 3d-Photoelektronenspektren des aktiven und des inaktiven Katalysators wieder.

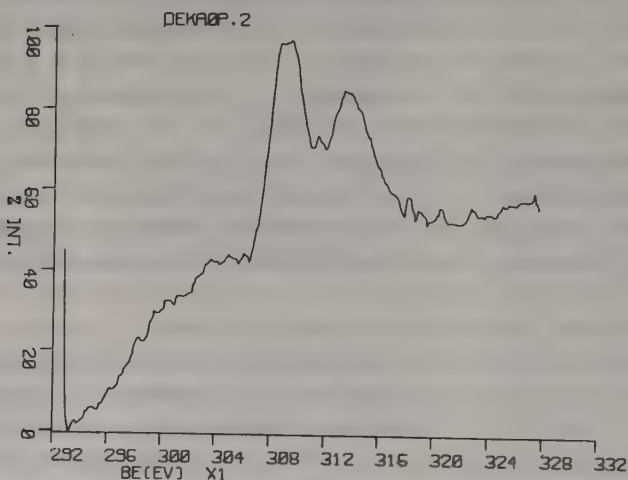


Abb.37 : Rh 3d-Photoelektronenspektrum des aktiven Katalysators

Beim Rhodium 3d-Photoelektronenspektrum des aktiven Katalysators (Abb.37) sieht man ein verbreitertes $3d_{5/2} - 3d_{3/2}$ Spin-Bahn Dublett. Da die Halbwertsbreite einer einzelnen Bande wesentlich größer als z.B. im Rh_2O_3 ist, müssen mehrere

nicht aufgelöste Singulettts in jeder Bande des Dubletts vorhanden sein.

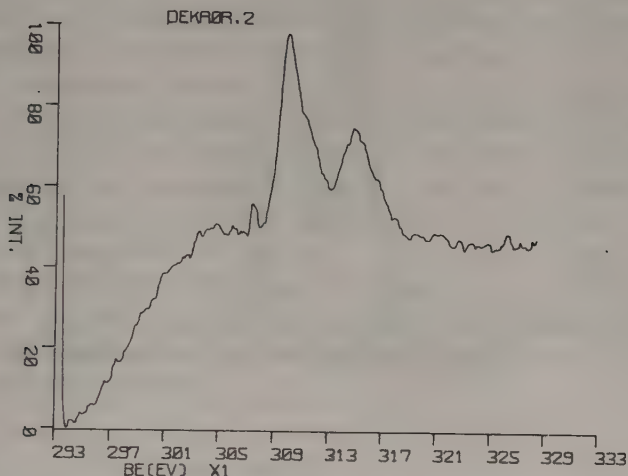


Abb.38 : Rh 3d-Photoelektronenspektrum des inaktiven Katalysators

Durch eine Kurvenanalyse mit Hilfe der Fourier Transformation konnte die Lage und Intensität der Singulettts bestimmt werden (Abb.39).

Das Rh 3d-Photoelektronenspektrum des inaktiven Katalysators (Abb.38) ist deutlich in Lage und Aussehen von dem des aktiven Katalysators (Abb.37) verschieden. Durch Kurvenanalyse des Rh 3d-Spektrums des inaktiven Katalysators konnte die im Spektrum nicht aufgelösten Singulettts gefunden werden (Abb.40).

Um nun die einzelnen Singulettts den Oxydationsstufen des Rhodiums zuordnen zu können, mußte zunächst die Bindungsenergie der Rh 3d-Elektronen bei Rhodiumverbindungen mit bekannten Oxydationsstufen gemessen werden. Ich habe mich für Rhodium der Oxydationsstufen 0 und III entschieden, weil die bei den Katalysatoren gefundenen Werte in diesen Bereich fallen dürften.

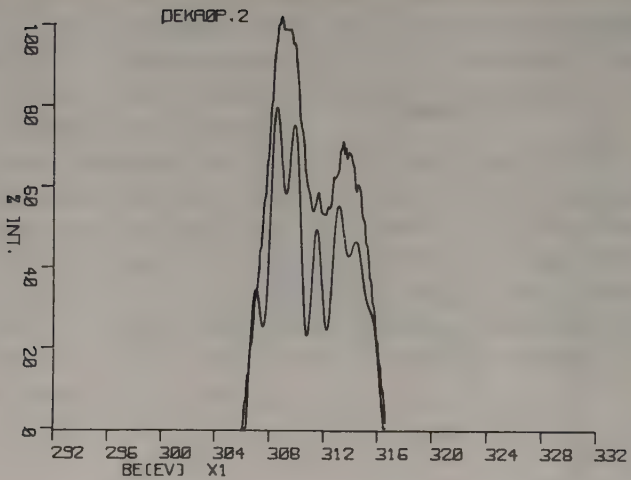


Abb. 39 : Kurvenanalyse des Rh 3d-Photoelektronenspektrums
des aktiven Katalysators

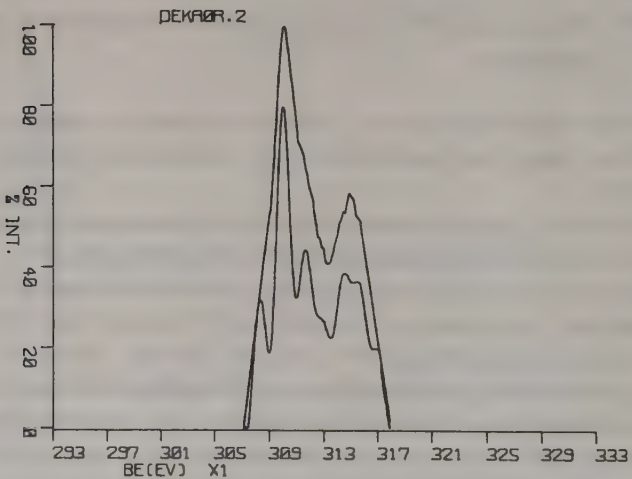


Abb. 40 : Kurvenanalyse des Rh 3d-Photoelektronenspektrums
des inaktiven Katalysators

Zur Bestimmung der Bindungsenergie der 3d-Elektronen des Rh (0) verwendet man statt des reinen Rhodiums besser eine Legierung. Denn das reine metallische Rhodium ist im Handel nur in Form eines Pulvers erhältlich, und bei einem Pulver ist das Ausmaß der oberflächlichen Oxydation nur schwierig zu bestimmen. Ich habe deshalb eine Legierung mit 30% Rh und 70% Pt vermessen. Außerdem hat man bei dieser Legierung noch den Vorteil, das Platin als internes Kalibrierungselement (E_b Pt $4f_{7/2} = 71,0$ eV) nehmen zu können. Im Rh 3d-Photoelektronenspektrum der Legierung (Abb.41) findet man zwei teilweise aufgelöste Spin-Bahn Dubletts, die dem Rh (0), entsprechend einer Bindungsenergie von Rh $3d_{5/2} = 307,0$ eV und $3d_{3/2} = 311,7$ eV und dem Rh (III) mit einer Bindungsenergie von Rh $3d_{5/2} = 309,8$ eV und Rh $3d_{3/2} = 314,4$ eV, zugeordnet werden können. Die Rhodiumlegierung ist also bereits teilweise oberflächlich oxydiert worden.

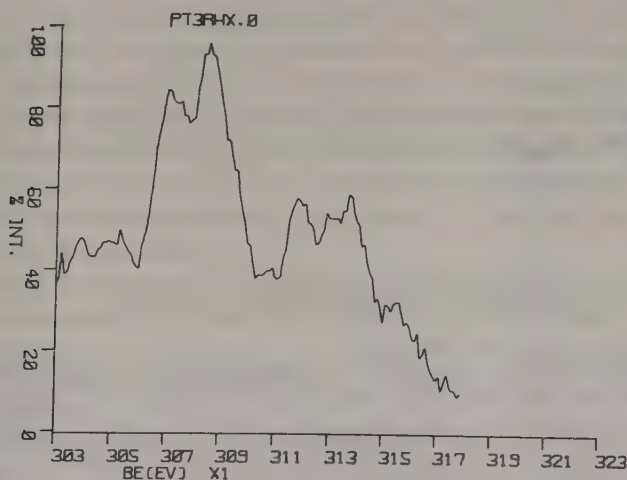


Abb.41 : Rh 3d-Photoelektronenspektrum einer Platin-Rhodium Legierung

Zur Bestimmung der Bindungsenergie der Rh 3d-Elektronen bei Rh (III)-Verbindungen habe ich pulverförmiges Rh_2O_3 vermessen, das mit doppelt klebendem Tesaband auf dem Probenhalter befestigt wurde. Die Bindungsenergie der Rh $3d_{5/2}$ -Elektronen beträgt 310,3 eV, die Spin-Bahn Aufspaltung 4,7 eV, wie man der Abbildung 42 entnehmen kann.

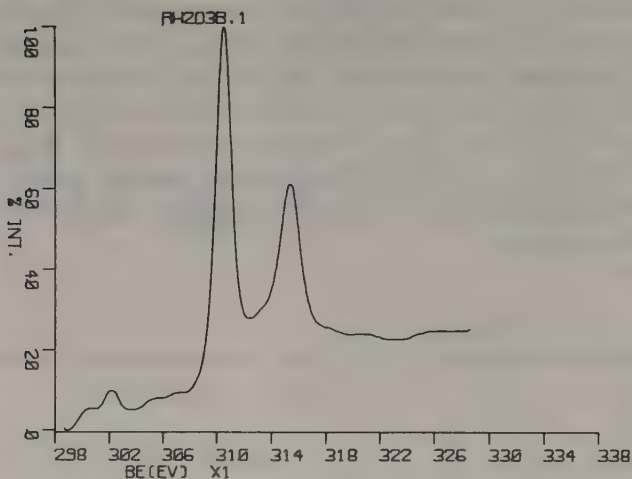


Abb. 42 : Rh 3d-Photoelektronenspektrum des Rh_2O_3

Als Kalibrierungslinie wurde die $4f_{7/2}$ -Bande des aufgedampften Goldes benutzt, die 83,8 eV gesetzt wurde. Die gemessene Bindungsenergie der 3d Elektronen im Rh (0) stimmt genau mit dem Literaturwert von 307,0 eV überein (139). Auch die gemessene Spin-Bahn Aufspaltung von 4,7 eV ist exakt genauso groß wie in der Literatur (139) angegeben. Für die Bindungsenergie im Rh_2O_3 gibt es noch keine Literaturangaben. Die für die $3d_{5/2}$ Elektronen gefundene Bindungsenergie von 310,3 eV stimmt sehr gut mit den für andere Rh (III)-Verbindungen in der Literatur zu findenden Werten von ebenfalls etwa 310,3 eV überein (140).

Nach der Messung der beiden Bezugssubstanzen Rh und Rh_2O_3

können nun die einzelnen Singulettts der Rh 3d-Spektren beim aktiven (Abb.39) und inaktiven Katalysator (Abb.40) zugeordnet werden. In der Tabelle 14 sind die ESCA-Daten für den aktiven und den inaktiven Katalysator gegenübergestellt.

Die Zuordnung der Bindungsenergien stützt sich auf folgende Fakten:

1. Die Spin-Bahn Aufspaltung der Rh 3d-Elektronen beträgt unabhängig von der Oxydationsstufe des Rhodiums 4,7 eV.
2. Das Intensitätsverhältnis der $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ -Banden verhält sich, entsprechend dem statistischen Gewicht der Unterzustände wie 3 : 2.
3. Die Bindungsenergien der 3d-Elektronen unterscheiden sich bei den Rh (I)- und Rh (III)-Verbindungen um etwa 1,8 eV (140). Dieser Wert kann allerdings nur als ein großer Richtwert angesehen werden.

Beim Vergleich der Daten der Tabelle 14 für den aktiven und den inaktiven Katalysator fällt auf, daß nur beim aktiven Katalysator Rh (0) und nur beim inaktiven Katalysator Rh (IV) vorhanden ist. Auch ist die Konzentration an Rh (I) beim aktiven Katalysator wesentlich größer als beim inaktiven.

Die katalytische Aktivität kann nur durch solche Oxydationsstufen des Rhodiums bewirkt werden, die beim inaktiven Katalysator nicht oder nur in geringer Menge vorhanden sind. Diese Oxydationsstufen sind Rh (0) und Rh (I); sie bewirken die katalytische Aktivität.

Die Abtragung von Oberflächen durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen ist eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung des Tiefenprofils von Substanzen (141). Zur Aufnahme eines Tiefenprofils wurden Katalysatoren mit Ar^+ -Ionen von 500 eV Energie beschossen.

Nach halbstündigem Ionenbeschuß des aktiven Katalysators wurde von diesem wiederum ein ESCA-Spektrum aufgenommen. In der Tabelle 15 sind die Intensitätsverhältnisse vor und nach dem Ionenbeschuß gegenübergestellt.

Tabelle 14: Rh 3d-Bindungsenergien und Intensitätsverhältnisse bei den Rh-Katalysatoren

Aktiver Katalysator			Inaktiver Katalysator		
Bindungsenergie (ev)	Oxydations- stufe	Relative Intensität ¹	Bindungsenergie (ev)	Oxydations- stufe	Relative Intensität
307,0	0	43	308,2	I	40
308,5	I	100	309,9	III	99
309,9	III	94	311,5	IV	55

¹ Höhe der stärksten Bande entspricht 100 Einheiten

Tabelle 15: Verhältnis der Oxydationsstufen des aktiven
Rh-Katalysators (%)

Vor Ionenbeschuß	Nach halbstündigem Beschuß mit Ar ⁺ -Ionen von 500 eV
Rh(0) : 43	Rh(0) : 39
Rh(I) : 100	Rh(I) : 99
Rh(III): 94	Rh(III): 79

Aus den Werten der Tabelle 15 folgt, daß der Gehalt an Rh (I) auf Kosten des Gehaltes an Rh (III) zugenommen hat. Insgesamt fand also beim Ionenbeschuß eine Reduktion statt.

Auch beim inaktiven Katalysator versuchte ich, das Tiefenprofil zu bestimmen. Zunächst wurde der Katalysator 1 h und dann nochmals 3 h mit Ar⁺-Ionen von 500 eV beschossen und anschließend jeweils ein ESCA-Spektrum aufgenommen. In der Tabelle 16 sind die relativen Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Oxydationsstufen des Rhodiums beim inaktiven Katalysator vor, nach 1 h und nach insgesamt 4 h Ionenbeschuß gegenübergestellt. Wie man aus der Tabelle 16 ersieht, nimmt auch beim inaktiven Katalysator durch den Ionenbeschuß die relative Intensität der höheren Oxydationsstufen des Rhodiums auf Kosten der niedrigeren Oxydationsstufen ab. Nach 1 h Beschuß mit Ar⁺-Ionen ist noch kein Rh (0) vorhanden, während man nach insgesamt 4 h Ionenbeschuß beträchtliche Mengen an Rh (0) findet. Beim Vergleich der Tabellen 15 und 16 fällt auf, daß das Konzentrationsverhältnis der Oxydationsstufen des Rhodiums beim inaktiven Katalysator nach 4 h Beschuß mit Ar⁺-Ionen praktisch gleich dem Verhältnis der Oxydationsstufen des aktiven Katalysators nach 1/2 h Ionenbeschuß ist.

Um nun entscheiden zu können, ob beim Beschuß mit Ar⁺-Ionen nur eine Abtragung der Oberfläche oder auch in Kombination damit eine chemische Reaktion (hier Reduktion) stattfindet, wurde reines Rh₂O₃ 2 h lang mit Ar⁺-Ionen von 500 eV beschossen. Dem Rh 3d-Photoelektronenspektrum des Rh₂O₃ nach Ionenbeschuß (Abb. 43) kann man entnehmen, daß während des Ionenbeschusses eine chemische Reaktion stattgefunden haben muß.

Tabelle 16: Intensitätsverhältnisse der Oxydationsstufen beim inaktiven Rh-Katalysator vor und nach Ar^+ -Ionenbeschuß

Vor Ionenbeschuß		Nach 1 h Ionenbeschuß		Nach (1+3) h Ionenbeschuß	
Oxydations- stufe	Rel.Inten- sität (%)	Oxydations- stufe	Rel.Inten- sität (%)	Oxydations- stufe	Rel.Inten- sität (%)
Rh (I)	40	Rh (I)	72	Rh (0)	37
Rh (III)	99	Rh (III)	99	Rh (I)	99
Rh (IV)	55	Rh (IV)	34	Rh (III)	72

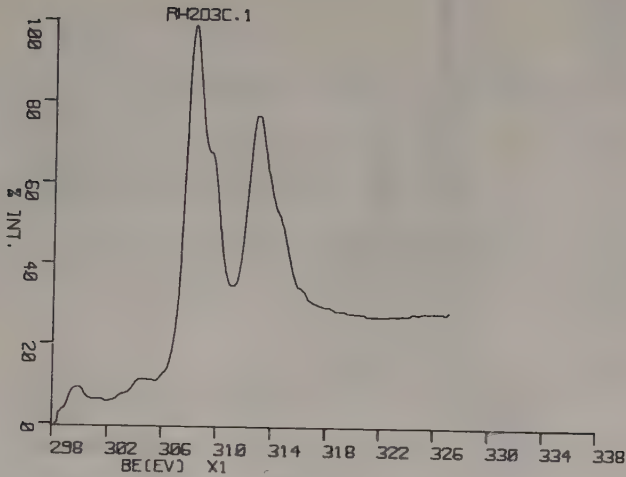


Abb.43 : Rh 3d-Photoelektronenspektrum der Rh_2O_3 nach 2 h Beschuß mit Ar^+ -Ionen von 500 eV Energie

Durch Kurvenanalyse dieses Spektrums erhält man zwei Singulets mit einer Bindungsenergie von 308,2 eV (99 % rel. Intensität) und mit einer Bindungsenergie von 309,7 eV (59 % rel. Intensität (Abb.44)).

Die durch die Kurvenanalyse erhaltenen Banden können dem Rh (I) ($E_b = 308,2$ eV) und dem Rh (III) ($E_b = 309,7$ eV) zugeordnet werden. Es hat also während des Ionenbeschusses in der Oberfläche der Probe eine Reduktionsreaktion stattgefunden.

Eine befriedigende, experimentell gesicherte Erklärung der beim Ionenbeschuß ablaufenden Reaktionen gibt es bis jetzt noch nicht. Es soll hier der Versuch gemacht werden, aufgrund eines einfachen Modells diese Reaktionen zu erklären.

Zunächst ist zu sagen, daß bei der großen Energie der Ar^+ -Ionen (500 eV entspricht etwa 11 500 kcal/mol) im Prinzip natürlich jede Art von chemischer Reaktion erfolgen kann.

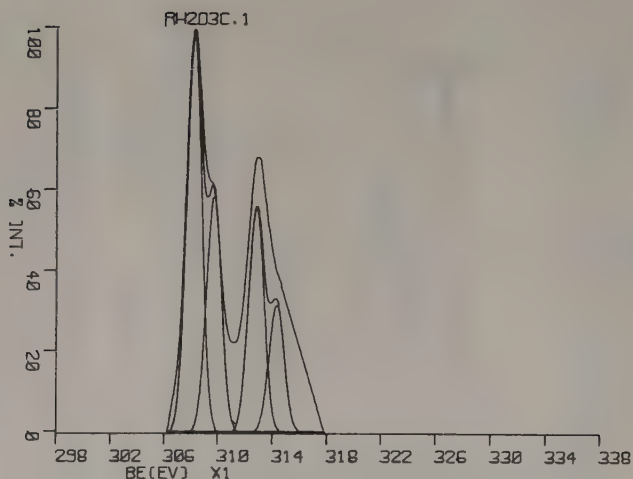


Abb.44 : Kurvenanalyse des Rh 3d-Photoelektronenspektrums des Rh_2O_3 nach 2 h Beschuß mit Ar^+ -Ionen von 500 eV Energie

Von der Energetik der Reaktionen her gesehen könnte auch eine Oxydation stattfinden. Man findet allerdings bei fast allen Verbindungen, bei denen man während des Ionenbeschusses überhaupt eine Reaktion beobachten kann, eine Reduktion.

Man hat experimentell bei der Abtragung der Oberflächen von Verbindungen durch Ionenbeschuß eine große Rauigkeit der neu entstandenen Oberfläche gefunden. Dies beruht zum überwiegenden Teil darauf, daß sich die Abtragraten für die verschiedenen Atome, aus denen die Verbindungen aufgebaut sind, voneinander unterscheiden.

Wenn nun die Abtragraten der verschiedenen Atome unterschiedlich groß sind, muß man nach einer gewissen Zeit zu einem stationären Zustand in der Oberfläche kommen. Dies will ich an einem einfachen Beispiel erläutern. Wir nehmen an, daß eine Verbindung AB vorliegt. Dann ist die Anzahl der Atome der Elemente A und B, die pro Zeiteinheit abgetragen werden, gleich:

$$N_A = S_A \cdot C_A \quad (43)$$

$$N_B = S_B \cdot C_B \quad (44)$$

N_A, N_B = Anzahl der Atome A, bzw. B, die pro Zeiteinheit abgetragen werden

S_A, S_B = Abtrageraten der Atome A bzw. B

C_A, C_B = Konzentration der Elemente A bzw. B

Bei einer Verbindung AB ist vor dem Ionenbeschuss $C_A = C_B$.

Wenn z.B. $S_A = 2 S_B$ ist, so gilt beim Beginn des Ionenbeschusses:

$$N_A = S_A \cdot C_A = 2 \cdot S_B \cdot C_B = 2 \cdot N_B \quad (45)$$

d.h. die Atomart A wird doppelt so schnell abgetragen wie die Atomart B. Dies führt aber dazu, daß C_A immer kleiner und C_B immer größer wird. Im stationären Zustand, bei dem $N_A = N_B$ ist, gilt dann:

$$C_A = 1/2 \cdot C_B \quad (46)$$

Die beim Abtragen des Rhodiumkatalysators erhaltenen Ergebnisse deuten in der Tat auf einen solchen stationären Zustand hin. Denn die Oberflächenzusammensetzung des aktiven Katalysators nach halbstündigem Ionenbeschuss ist die gleiche wie beim inaktiven Katalysator nach 4 h Beschuss mit Ar^+ -Ionen. Die bei der Behandlung mit Ar^+ -Ionen erhaltenen Ergebnisse lassen sich zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß die Abtragerate des Sauerstoffs größer ist als die des Rhodiums. Insgesamt wird dann bis zum stationären Zustand mehr Sauerstoff als Rhodium abgetragen, sodaß eine "Reduktion" resultiert.

Man sollte erwarten, daß man diesen verstärkten Verlust des Sauerstoffs auch im O 1s-Photoelektronenspektrum wiederfindet. Eine Veränderung im Photoelektronenspektrum des Sauerstoffs kann man auch tatsächlich beobachten. Da man aber im Spektrum eine Überlagerung der Banden der unterschiedlichen Sauerstoffatome hat, (vom Al_2O_3 , H_2O , Pumpenöl, Tesaband), ist eine genaue Interpretation nicht möglich.

Nach diesen Betrachtungen kann man zwar nicht genau die Schichtdicke der oxydierten Schicht beim inaktiven Katalysator bestimmen, man kann aber zumindest einen Grenzwert abschätzen. Die Abtragsrate der Ar^+ -Ionen von 500 eV Energie beträgt etwa 1 Monolage Gold pro Stunde. Auch beim Katalysator wird die Abtragsrate etwa genauso groß sein. Beim aktiven Katalysator war der stationäre Zustand schon nach $1/2$ h Beschuß erreicht, d.h. die oberflächliche Oxydschicht muß etwa $1/2$ Monolage betragen. Beim inaktiven Katalysator war der stationäre Zustand aber erst nach 4 h Ionenbeschuß erreicht. Daraus kann man schließen, daß die oberflächlich oxydierte Schicht mindestens 4 Monolagen dick sein muß.

6.4. Untersuchungen an Oxidelektroden

Bei der voltametrischen und amperometrischen Indikation von Titrationen bieten in einigen Fällen, z.B. bei den komplexometrischen Titrationen, mit Nichtedelmetalloxiden überzogene Pt-Anoden besondere Vorteile (143-148). Durch Verwendung dieser Oxidelektroden ist der Verlauf der Indikationskurve sowohl bei voltametrischen als auch bei amperometrischen Titrationen im Endpunktsbereich sehr viel steiler als bei der Indikation mit normalen blanken Platinelektroden (149).

Über den Mechanismus der Indikationsreaktion gibt es bis jetzt nur mehr oder weniger spekulative Theorien (z.B. in (148)), da die Zusammensetzung der Oberflächenschicht der Oxidelektroden nicht genau bekannt ist. Nun sollte man diese Zusammensetzung besonders gut mit Hilfe der ESCA-Spektroskopie bestimmen können, denn neben ihrer Oberflächenempfindlichkeit kann man ja mit dieser Methode auch die Oxydationsstufen der Elemente festlegen.

Von den verschiedenen Oxidelektroden wurden als Beispiel die Tl-, die Mn- und die Bi-Oxidelektrode ausgewählt, weil nach den Angaben in der Literatur (148) die Oxydationsstufe des Nichtedelmetalloxids beim Tl +3, beim Mn +4 und beim Bi +5 betragen soll. Die von mir untersuchten Oxidelektroden, die alle eine Fläche von etwa $0,6 \text{ cm}^2$ hatten, wurden nach folgender Vorschrift hergestellt:

1. Tl-Oxidelektrode: Zwei Pt-Elektroden wurden in eine ammoniakalische Tl(I)-Lösung getaucht (200 mg TlCl werden in 50 ml H_2O , dem 5 ml NH_4OH konz. zugesetzt wurden, gelöst). Etwa 30 Min. floß ein Gleichstrom von $20 \mu\text{A}$.
2. Mn-Oxidelektrode: Zwei Pt-Elektroden werden in eine saure Mn(II)-Salzlösung getaucht (250 mg $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ werden in 50 ml Wasser gelöst und 2 ml HNO_3 konz. zugegeben). Im ersten Versuch wurde mit einem Gleichstrom von $20 \mu\text{A}$ 1 h, im zweiten Versuch ca. 41 h elektrolysiert.
3. Bi-Oxidelektrode: Zwei Pt-Elektroden werden in eine saure Bi(III)-Lösung getaucht (200 mg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ werden in 50 ml Wasser gelöst und 5 ml HNO_3 konz. zugegeben). In der ersten Präparation betrug die Elektrolysedauer bei einem Gleichstrom von $20 \mu\text{A}$ 1 h, im zweiten Fall 30 h.

Nach dem Stromdurchgang wurden die Elektroden gründlich mit Wasser abgespült, um die oberflächlich adsorbierten Ionen zu entfernen. Es wurden jeweils immer nur die Anoden im ESCA-Spektrometer untersucht. Der Gleichstrom wurde mit Hilfe des Polarizers E 456 der Fa. Metrohm erzeugt und konstant gehalten.

Die Abbildungen 45 und 46 geben die 4f-Photoelektronenspektren des Thalliums und Platins der mit Tl-Oxid überzogenen Pt-Elektroden wieder.

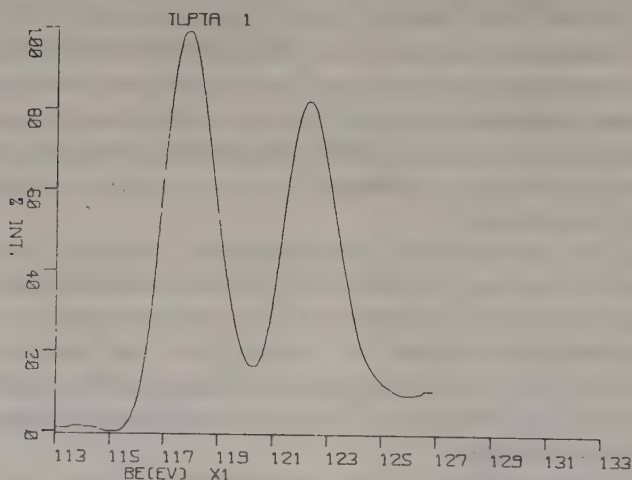


Abb.45: Tl 4f-Photoelektronenspektrum der Tl-Oxidelektrode

Alle von den Oxidelektroden aufgenommenen Spektren wurden mit der Pt 4f_{7/2}-Bande ($E_b = 71,0$ eV (74)) kalibriert. Die für die Tl 4f_{7/2}-Elektronen gemessene Bindungsenergie von 117,9 eV stimmt gut mit dem Literaturwert von 118,0 eV für das Tl₂O₃ überein (19). Es handelt sich in der Oberfläche, wie in der Literatur angenommen, um Thallium (III).

Dem Pt 4f-Spektrum kann man entnehmen, daß auch das metallische Platin teilweise zum zweiwertigen und vierwertigen Zustand oxydiert wurde. Durch eine Kurvenanalyse und -synthese konnte die Lage und Intensität der den Oxydationsstufen zuzuordnenden Banden festgelegt werden (Abb. 47 und Tabelle 17).

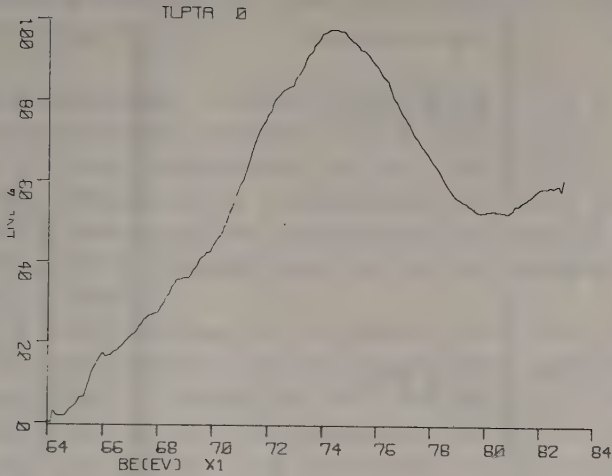


Abb.46 : Pt 4f-Photoelektronenspektrum der Ti-Oxidelektrode

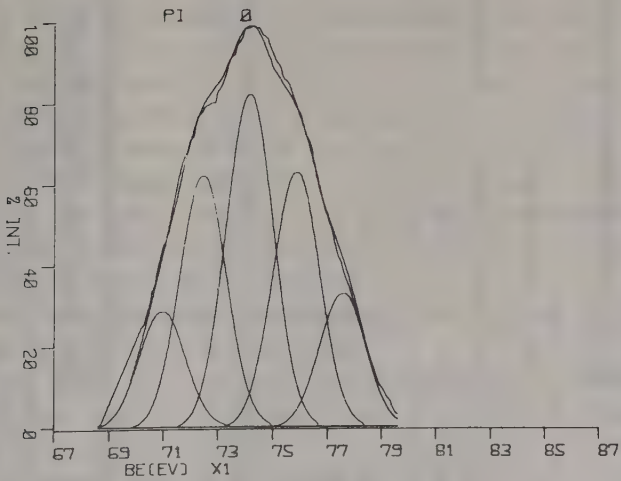


Abb.47 : Kurvenanalyse des Pt 4f-Multipletts in Abb.46

Tabelle 17: Relatives Konzentrationsverhältnis¹ der Oxydationsstufen und Bindungsenergien der Pt 4f-Elektronen bei der Ti-Oxidelektrode

4f _{7/2} -Elektronen		4f _{5/2} -Elektronen	
Oxydationsstufe des Pt	Rel. Konzentration	Bindungsenergie (eV)	Rel. Konzentration Bindungsenergie (eV)
0	35	71,0	28
II	75	72,5	76
IV	60	74,2	40
			74,2
			75,9
			77,6

¹Der stärkste Peak des Spektrums wird gleich 100 gesetzt

Tabelle 18: Relatives Konzentrationsverhältnis der Pt-Oxide bei der Bi-Oxidelektrode, die 30 h als Anode geschaltet war

Oxydationsstufe	Rel. Konzentration
Pt (0)	75
Pt (II)	20
Pt (IV)	20

Die Zuordnung der Banden wird durch Literaturangaben und vor allem durch die beim reinen Platin sehr genau zu bestimmende Spin-Bahn Aufspaltung der Pt 4f-Elektronen von 3,2 eV erleichtert.

Das Verhältnis der relativen Intensitäten der $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ -Photoelektronenbanden stimmt beim zweiwertigen Platin nicht mit dem theoretischen Wert von 4 : 3 überein. Die Bestimmung der Peakhöhe durch Kurvenanalyse ist jedoch weniger genau als die Bestimmung der Lage der Banden, sodaß die gefundene Abweichung vom theoretischen Wert im Fehlerbereich der Kurvenanalyse liegt.

Die für das Pt, PtO und PtO₂ gefundenen Werte der Bindungsenergien der 4f-Elektronen stimmen innerhalb der Meßfehlergrenze mit den Daten von Bancroft et.al. (150) überein. Allerdings fanden Kim et.al. für die Bindungsenergie der $4f_{7/2}$ -Elektronen des PtO den Wert 73,3 eV (151). Nun ist das PtO ein schlechter elektrischer Leiter und möglicherweise hatte sich die Probe oder auch elektrisch isolierte Teile der Probe bei der Messung von Kim et.al. (151) positiv aufgeladen. Diese Vermutung wird noch erhärtet durch die Tatsache, daß Kim et.al. ihre Messungen mit einem ESCA-Spektrometer mit Monochromator (dem HP 5950 A) durchgeführt haben und bekanntlich bei diesem Spektrometertyp besonders große positive Aufladungen der Probe auftreten.

Um die Veränderungen der Platinoxide beim Ionenbeschuß zu untersuchen und eine Abschätzung der Dicke der Platinoxid-schicht vornehmen zu können wurde die Elektrode 1 h mit Ar⁺-Ionen von 500 eV Energie beschossen. Eine Abschätzung der Dicke der Oxidschicht kann natürlich nur unter den Einschränkungen vorgenommen werden, die ich bei der Diskussion der Spektren der Rhodiumkatalysatoren gemacht habe.

Das nach dem Ionenbeschuß aufgenommene Pt $4f_{7/2}$ -ESCA-Spektrum wird durch Abb.48 wiedergegeben.

In Abb.48 sieht man das dem Pt(0) zuzuordnende Spin-Bahn Dublett. Daß aber auch noch geringe Mengen der höheren Oxydationsstufen des Platins vorliegen, kann man aus der etwa gleichen Höhe der Banden bei den Bindungsenergien 71,0 und 74,2 eV schließen. Denn beim reinen metallischen Platin beträgt das Höhenverhältnis dieser Banden in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 4 : 3. Da die Bindungsenergie der $4f_{7/2}$ -Elektro-

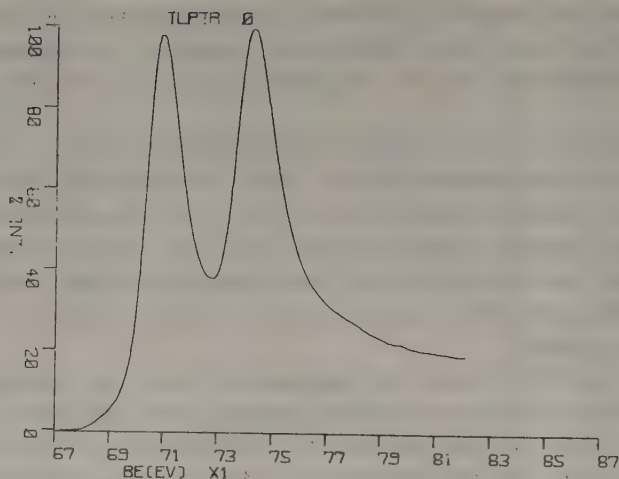


Abb.48 : Pt 4f-Photoelektronenspektrum der Tl-Oxidelektrode nach 1 h Ar^+ -Ionenbeschuss

nen des PtO_2 gleich der Bindungsenergie der $4f_{5/2}$ -Elektronen des Pt ist, kann man aus dieser Diskrepanz zwischen gemessenem und theoretischem Verhältnis der Intensitäten auf etwa 25% PtO_2 in der Oberflächenschicht schließen. Aus den bei den Rhodiumkatalysatoren diskutierten Gründen kann man die Mindestdicke der Platinoxidschicht, falls es sich überhaupt um eine kompakte Schicht handelt, auf mindestens eine Monolage schätzen.

Bei der Beschichtung der Platinelektroden mit Wismutoxid bemerkt man äußerlich keine augenfällige Veränderung der Anode, obwohl während der Beschichtung ein Strom von $20 \mu\text{A}$ fließt. Nun wird in der Literatur angegeben (148), daß sich bei der Beschichtung der Anode fünfwertiges Wismutoxid abscheidet. Die Farbe des Wismut (V)-oxids ist rotbraun, während das Bi_2O_3 gelb ist (137). Es ist durchaus möglich, daß man eine dünne gelbe Schicht auf der Platinelektrode mit dem bloßen Auge nicht sieht, während dies nach meinen Erfahrungen bei rotbraunen Schichten kaum vorkommen kann. Diese Beobachtung deutet schon darauf hin, daß kein Bi (V)-oxid abgeschieden wird. Um evtl. auch zeitab-

hängige Unterschiede bei der Beschichtung zu finden, wurde einmal die Pt-Elektrode 1 h, ein zweitesmal etwa 30 h als Anode geschaltet.

Die gemessene Bindungsenergie der Bi $4f_{7/2}$ -Elektronen beträgt 159,1 eV gegen die Pt $4f_{7/2}$ -Bande als Standard (Abb.49).

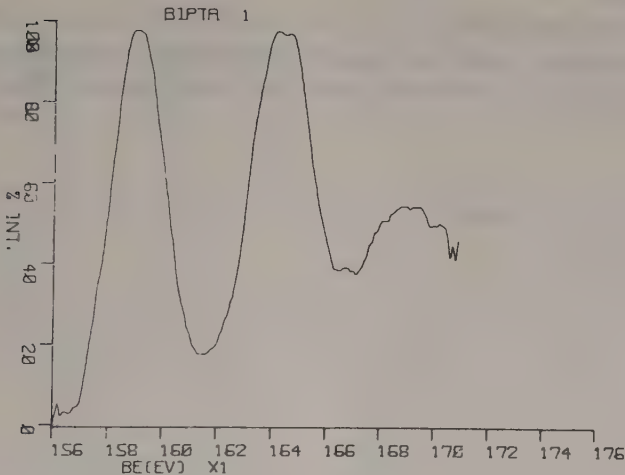


Abb.49 : Bi $4f$ -Photoelektronenspektrum der Bi-Oxidelektrode, die 1 h als Anode geschaltet war

In der Literatur sind die Bindungsenergien der Bi $4f_{7/2}$ -Elektronen beim Bi_2O_3 mit 161,85 eV, beim NaBiO_3 mit 161,5 eV angegeben, bezogen auf die C 1s-Linie des Tesabandes ($E_b = 285,0$ eV) als Standard (152). Nun ist aber die Wahl der Kohlenstofflinie des Tesabandes als Standard eine sehr fragwürdige Methode, da bei einer solchen Kalibrierung die Aufladung der im allgemeinen nichtleitenden Probe unberücksichtigt bleibt (74). Man muß also bei dieser Kalibrierung fast stets zu hohe Werte für die Bindungsenergie der Elektronen finden. Auch die Tatsache, daß die Literaturwerte für die Bindungsenergien der $4f$ -Elektronen des Wismuts beim Bi_2O_3 und NaBiO_3 praktisch gleich sind, könnte mit einer unterschiedlichen Aufladung der

beiden Substanzen zusammenhängen. Zumindest im Fall des Bi_2O_3 muß der Literaturwert angezweifelt werden. Die von mir gemessene relativ niedrige Bindungsenergie der $\text{Bi } 4f_{7/2}$ -Elektronen von 159,1 eV läßt sich wohl mit dreiwertigem, aber kaum noch mit einem fünfwertigen Wismutoxid vereinbaren. Aufgrund des ESCA-Spektrums ist daher fünfwertiges Wismutoxid als Abscheidungsprodukt auf der Pt-Anode mit ziemlicher Sicherheit auszuschließen.

Beim einstündigen Beschuß der Bi-Oxidelektrode mit Ar^+ -Ionen von 500 eV wurde das Wismutoxid reduziert, wie man am Bi 4f-Spektrum der Elektrode nach dem Ionenbeschuß sieht (Abb. 50).

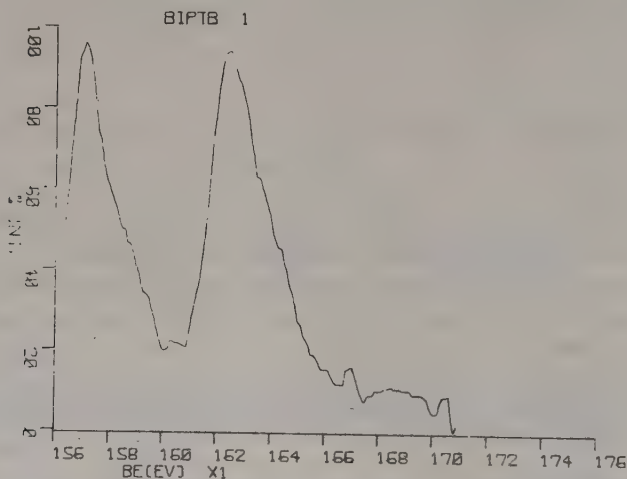


Abb. 50 : Bi 4f-Photoelektronenspektrum der Bi-Oxidelektrode, die 1 h als Anode geschaltet war nach einstündigem Ar^+ -Ionenbeschuß

Die Bindungsenergie der $\text{Bi } 4f_{7/2}$ -Elektronen hat sich durch den Ionenbeschuß auf 157,1 eV verringert. Dieser Wert stimmt gut mit dem Literaturwert für das nullwertige Wismut von 157,4 $\pm$ 0,6 eV (139) überein.

Neben der anodischen Abscheidung von Wismut ist auch wie im Falle der Tl-Oxidelektrode eine Oxydation des Platins zu beobachten, allerdings in wesentlich kleinerem Ausmaß als dort. Dies ist dem Pt 4f-Photoelektronenspektrum (Abb. 51) zu entnehmen, bei dem das Intensitätsverhältnis der Banden bei den Bindungsenergien von 71,0 eV und 74,2 eV nicht wie beim reinen Pt (0) 4 : 3, sondern etwa 1 : 1 beträgt.

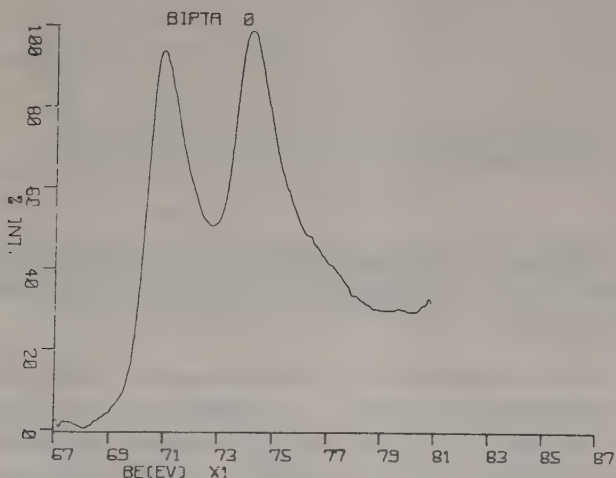


Abb. 51 : Pt 4f-Photoelektronenspektrum der Bi-Oxidelektrode, die 1 h als Anode geschaltet wurde

Daß teilweise eine Oxydation stattgefunden hat, kann man besonders gut beim Vergleich mit dem Pt 4f-Photoelektronenspektrum der gleichen Elektrode erkennen, nachdem diese 1 h mit Ar^{+} -Ionen von 500 eV Energie beschossen wurde (Abb. 52). Hier stimmt das gemessene Intensitätsverhältnis der beiden Banden gut mit dem theoretischen Wert von 4 : 3 überein.

Um nun herauszufinden, ob bei längerer Elektrolysedauer eine Oxydation des Platins in ungefähr dem gleichen Ausmaß wie bei der Tl-Oxidelektrode erfolgt, wurde die Pt-Elektrode für eine Dauer von 30 h als Anode geschaltet. Die Stromstärke betrug wie bei allen Versuchen 20 μA . Das Bi 4f-Spektrum hat sich

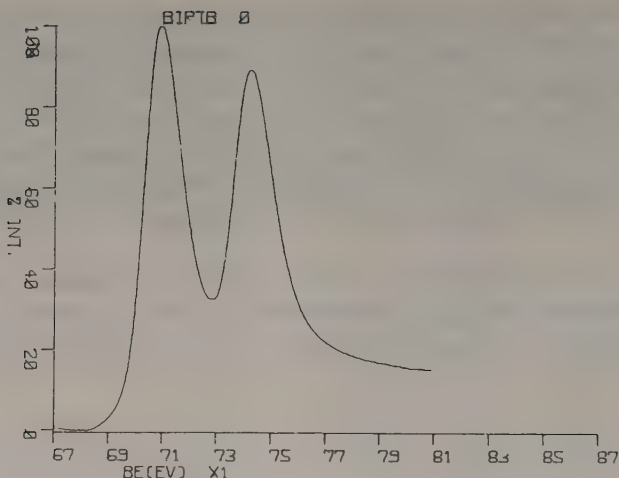


Abb.52 : Pt 4f-Photoelektronenspektrum der Bi-Oxidelektrode, die 1 h als Anode geschaltet war, nach 1 h Ar^+ -Ionenbeschuß

gegenüber dem bei einstündiger Elektrolysedauer erhaltenen Spektrum nicht verändert (Abb.49). Natürlich war die abgechiedene Wismutmenge entsprechend dem längeren Stromdurchgang größer. Für die Bi $4f_{7/2}$ -Elektronen wurde wieder eine Bindungsenergie von 159,2 eV gemessen. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen der Messung mit dem bei nur einstündigem Stromdurchgang gefundenen Wert von 159,1 eV überein.

Das Pt 4f-Spektrum dieser Elektrode (Abb.53) zeigt, daß zwar eine stärkere Oxydation des Platins im Vergleich zu der nur 1 h als Anode geschalteten Elektrode stattgefunden hat, aber bei weitem nicht in dem Ausmaß wie bei der Tl-Oxidelektrode. Auch war keine äußere Veränderung der Elektrode wie z.B. Braunfärbung zu beobachten.

Durch eine Kurvenanalyse dieses Spektrums konnte die Konzentration der einzelnen Pt-Oxide bestimmt werden. (Abb.54 und Tabelle 18).

Um die Veränderung dieser Elektrode beim Ionenbeschuß zu beobachten, wurde sie 1 h mit Ar^+ -Ionen von 500 eV beschossen.

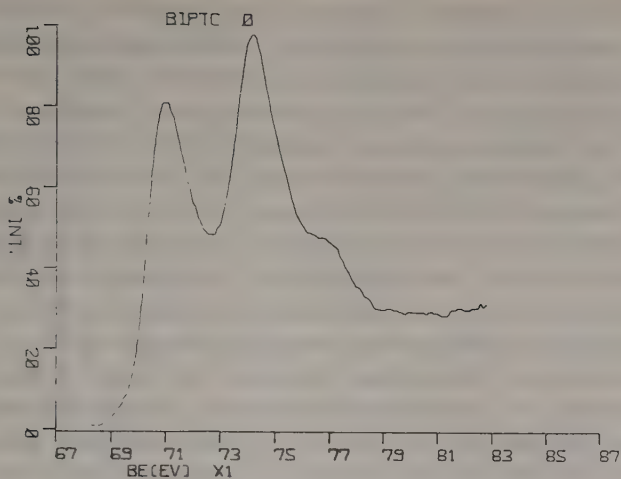


Abb. 53: Pt 4f-Photoelektronenspektrum der Bi-Oxidelektrode, die 30 h als Anode geschaltet war

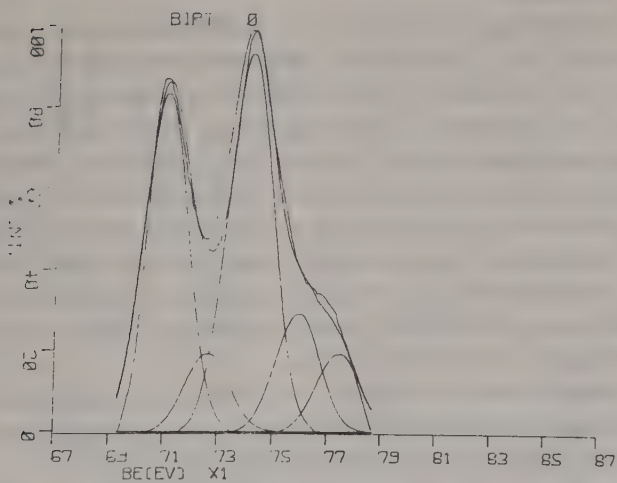


Abb. 54: Kurvenanalyse und -synthese des Spektrums in Abb. 53

Die danach aufgenommenen Spektren waren praktisch mit den Spektren identisch, die von der nur 1 h als Anode geschalteten Elektrode nach dem Ionenbeschuss stammten. Auch hier war die Platinoxidschicht also nicht dicker als 1 Monolage.

Auch die Mn-Oxidelektroden wurden ebenso wie die Bi-Oxid-elektroden einmal nur für kurze Zeit (1 h) und ein zweitesmal für längere Zeit (41 h) als Anode geschaltet, um zeitabhängige Phänomene erfassen zu können. Im ersten Fall (Elektrode 1 h als Anode) war keine äußere Veränderung der Elektrode zu beobachten. Aus den Photoelektronenspektren konnte man entnehmen, daß nur sehr geringe Mengen an Mangan anodisch abgeschieden wurden. Allerdings behindert die große Breite der Mn $2p_{3/2}$ -Bande die Identifizierung kleiner Mengen des Mangans. Die große Halbwertsbreite der Mn $2p_{3/2}$ -Bande deutet darauf hin, daß an der Oberfläche der Elektrode nicht nur reines MnO_2 vorliegt, sondern neben niederen Oxiden des Mangans auch "mixed valence" Verbindungen, die sich beim Mn in Gegenwart von Kationen und Wasser bilden können (153). Darüberhinaus wird die $2p_{3/2}$ -Bande durch eine nicht vom Hauptpeak getrennte shake up Bande noch weiter verbreitert. Eine Oxydation des Platins wurde nicht gefunden.

Nach 41-stündigem Stromfluß war die Elektrode braun gefärbt. Die für die Mn $2p_{3/2}$ -Elektronen gemessene Bindungsenergie beträgt etwa 645 eV (Abb. 55). Dieser Wert ist um 2,8 eV größer als der in der Literatur (154) angegebene Wert von 642,2 eV. Allerdings kann man bei der breiten $2p_{3/2}$ -Bande die Bindungsenergie nicht sehr genau bestimmen. Offensichtlich sind etwas dickere Schichten des MnO_2 und evtl. niederer Mn-Oxide abgeschieden worden, die keinen vollständigen elektrischen Kontakt mehr zum Platin hatten. Dieser elektrisch isolierte Teil der Probe lädt sich positiv auf, wodurch sich die höhere gemessene Bindungsenergie gut erklären läßt.

Nach einer Elektrolysedauer von 41 h wurde neben der Manganausscheidung nun auch das Pt in etwa dem gleichen Ausmaß wie im Falle der Bi-Elektrode oxydiert (Abb. 56).

Beim Beschuss mit Ar^+ -Ionen wurden wie in allen Fällen die Platinoxide reduziert.

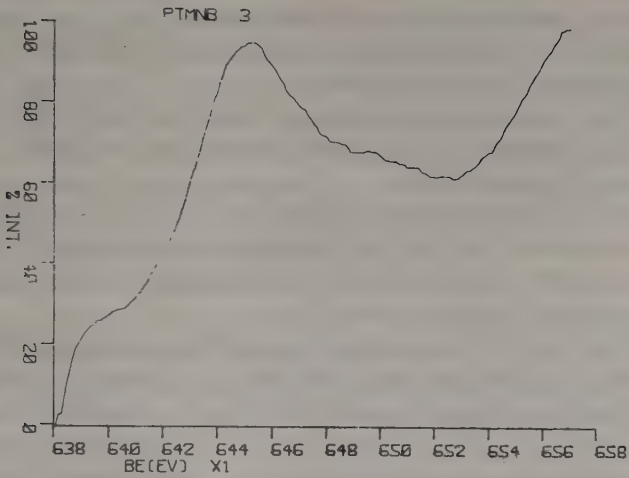


Abb. 55 : Mn 2p_{3/2}-Photoelektronenspektrum der Mn-Oxidelektrode, die 41 h als Anode geschaltet war

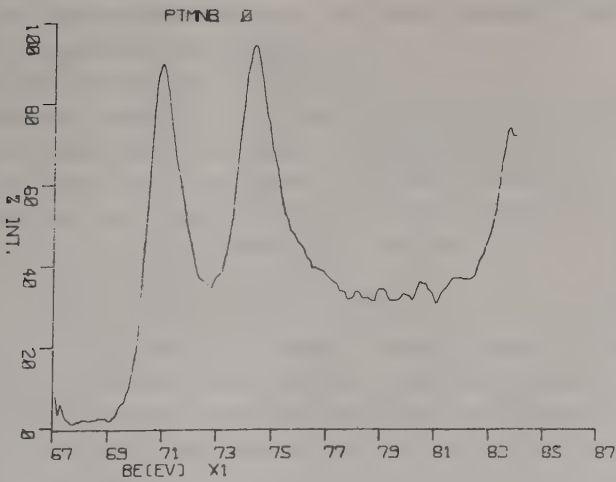


Abb. 56 : Pt 4f-Photoelektronenspektrum der Mn-Oxidelektrode, die 41 h als Anode geschaltet war

Man kann die Ergebnisse der Untersuchungen an den Oxidelektroden folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bei der Tl-Oxidelektrode wird, wie in der Literatur angegeben, Tl_2O_3 abgeschieden.
2. Bei der Bi-Oxidelektrode wird nicht, wie in der Literatur vermutet, fünfwertiges sondern dreiwertiges Wismutoxid abgeschieden.
3. Bei der Mn-Oxidelektrode bilden sich bei der Elektrolyse neben dem in der Literatur erwähnten MnO_2 (148) wahrscheinlich auch niedere Oxide des Mangans und "mixed valence" Verbindungen.
4. In allen Fällen, in besonders großem Ausmaß aber bei der Tl-Oxidelektrode, wird auch das Platin oxydiert. Hierfür gab es bis jetzt noch keinen Hinweis in der Literatur. Eine Diskussion der bei der Indikationsreaktion ablaufenden Mechanismen muß in Zukunft diese Tatsache berücksichtigen.

7. Zusammenfassung

Nach Erörterungen der für die Arbeit wichtigen theoretischen Aspekte der ESCA-Spektroskopie beschäftigt sich der erste Teil mit Strukturuntersuchungen und theoretischen Gesichtspunkten.

Hierher gehören ESCA-spektroskopische Messungen an kovalenten Aziden. Es konnten die Unterschiede in den Bindungsenergien der N 1s-Elektronen der drei Stickstoffatome der Azidogruppe bestimmt werden. Zwischen IR- und ESCA-Daten der Azide wurde eine lineare Korrelation gefunden.

Eine weitere untersuchte Verbindungsklasse waren Kobalt-Cluster des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$. Die erhaltenen ESCA-Daten ergaben, daß das Kobalt eine Oxydationsstufe zwischen +2 und +3 hat, entgegen der nach den üblichen Regeln ermittelten Stufe von 0. In den Clustern ist die Cl-M Rückbindung für M = Ti schwächer als für M = Zr und Hf, bei denen die Rückbindung etwa gleich stark ist.

Ferner gelang es mit Hilfe der ESCA-Spektren, die Oxydationszahl des Schwefels in den unterschiedlich oxydierten Iridium-Schwefel Komplexen $\left[\left((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right)_2 \text{IrS}_2\text{O}_x \right]^+ \text{Cl}^-$ ($x = 0, 1, 2$) zu bestimmen. Durch die Zahl und Lage der ESCA-Banden können die drei Iridium-Schwefel Komplexe voneinander unterschieden werden, was mit den üblichen spektroskopischen Verfahren nicht möglich war.

Wie bei den Kobalt-Clustern und Iridium-Schwefel Komplexen war auch die Oxydationsstufe des Goldes in RbAu- und CsAu-Verbindungen aus den ESCA-Spektren bestimmbar, sie beträgt -1. RbAu und CsAu sind also keine Legierungen sondern eher Ionenverbindungen der Form Rb^+Au^- bzw. Cs^+Au^- . Damit ist zum erstenmal der direkte spektroskopische Nachweis für die Existenz eines Au^- -Ions erbracht worden.

Daß sich die ESCA-Spektroskopie auch zur Untersuchung von Problemen der organischen Chemie eignet, zeigen die Messungen an heterocyclischen Ammoniumsalzen. Die chemische Verschiebung der N 1s-Elektronen konnte mit den nach den CHELEQ-Verfahren von Jolly (40, 41) berechneten Atomladungen des Stickstoffs korreliert werden.

Nach den strukturellen Aspekten des ersten Teils ging es im zweiten Teil der Arbeit um die Anwendungsmöglichkeiten der ESCA-Spektroskopie in der Quantitativen Analytik. Es werden vor allem Probleme der Oberflächenanalyse behandelt.

Durch Messungen an Zeolithen des Typs A gelang es, die Konzentrationsverhältnisse der Elemente Na, Al und Si in der Oberflächenschicht zu bestimmen. Die Gehalte der Elemente in der Oberflächenschicht und der Gesamtprobe wichen beträchtlich voneinander ab.

Die Zeolithe sind Ionenaustauscher. Untersucht wurden Zeolithe, die mit Cu, Co und Fe ausgetauscht worden waren. Die ESCA-Messungen ergaben, daß sich die drei Kationen in der Oberflächenschicht unterschiedlich verhalten. Cu tauscht gegen Na aus, während für Co und Fe kein vollständiger Austausch erfolgte. Stattdessen wurde ein beträchtlicher Teil des Co und Fe durch Adsorption an der Oberfläche festgehalten.

Ebenso wie Zeolithe, die anorganische Polymere sind, wurden auch organische Polymere quantitativ vermessen. Allerdings ging es hier nicht um Oberflächeneigenschaften, sondern um die quantitative Bestimmung der Monomereinheiten. Bei verschiedenen Copolymeren aus Äthylen und Tetrafluoräthylen konnte der Gehalt an Monomereinheiten über die Höhe der C 1s-Peaks bestimmt werden. Aus dem Abstand der C_{CH_2} - und C_{CF_2} -Banden folgte, daß die untersuchten Copolymeren eine alternierende Struktur hatten.

Wenn man von Oberflächenanalyse spricht, dann denkt man zuerst an die durch ihre Oberflächeneigenschaften wirkenden Katalysatoren. Deshalb wurde von mir auch ein Rh-Abgaskatalysator mit in die Untersuchung einbezogen. Die ESCA-Messungen an noch aktiven und an inaktiven Proben ergaben, daß die katalytisch wirksamen Oxydationsstufen des Rhodiums das Rh (0) und Rh (I) sind. Durch mehrmaligen Ar^+ -Ionenbeschuß und jeweils anschließende Aufnahme des Spektrums konnte die Dicke der inaktiven Schicht auf mindestens 4 Monolagen geschätzt werden.

Bei den Rh-Katalysatoren ist die Oxydationsstufe der katalytisch aktiven Spezies bestimmt worden. Ebenso wurde die Oxydationsstufe der für die Indikation in der Amperometrie und Voltametrie verantwortlichen Nichtedelmetalloxide ermittelt. Bei der Tl-Oxidelektrode wird entsprechend den Literaturangaben Tl_2O_3 abgeschieden. Dagegen schlug sich bei der Herstellung der Bi-Oxidelektrode Bi_2O_3 und nicht Bi_2O_5 , wie dies in der Literatur angegeben wird, nieder. Bei der Präparation der Mn-

Oxidelektrode erzeugt man mit ziemlicher Sicherheit nicht nur MnO_2 , sondern auch niedere Manganoxide und "mixed valence" Verbindungen. Auf allen Oxidelektroden konnten erstmals Platinoxide nachgewiesen werden, deren Bedeutung für die Funktionsweise der Oxidelektroden bisher noch nicht erkannt und diskutiert wurde.

Die vorliegende Arbeit soll die breiten Anwendungsmöglichkeiten und die Leistungsfähigkeit dieser jungen spektroskopischen Methode in der Chemie demonstrieren. Durch Erhöhung der Meßgenauigkeit, Verringerung der Linienbreite und Verbesserung der theoretischen Modelle wird man in Zukunft Probleme lösen, die zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht erfolgreich bearbeitet werden können.

Literaturverzeichnis

- 1) de Broglie, M.: C.R. hebdomad. Séances Acad. Sci. 172, 274 (1921)
- 2) Robinson, H.: Proc. Roy. Soc. A104, 455 (1923)
- 3) Siegbahn, K., Edvarson, K.: Nucl. Phys. 1, 137 (1956)
- 4) Vilesov, F.I., Kurbatov, B.L., Terenin, A.N.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 138, 1329 (1961)
- 5) Al-Joboury, M.I., Turner, D.W.: J. Chem. Phys. 37, 3007 (1962)
- 6) Al-Joboury, M.I., Turner, D.W.: J. chem. Soc. 5141 (1963)
- 7) Siegbahn, K., Nordling, C., Fahlman, A., Nordberg, R., Hamrin, K., Hedman, J., Johansson, G., Bergmark, T., Karlsson, S., Lindgren, I., Lindberg, B.: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis-Atomic, Molecular and Solid State Structure studied by Means of Electron Spectroscopy, Stockholm, Almqvist & Wiksells Boktryckeri 1967
- 8) Siegbahn, K., Nordling, C., Johansson, G., Hedman, J., Hedén, P.F., Hamrich, K., Gelius, U., Bergmark, T., Werme, L.O., Manne, R., Baer, Y.: ESCA Applied to Free Molecules, Amsterdam-London, North Holland Publishing Company 1971
- 9) Hollander, J.M., Shirley, D.A.: Ann. Rev. Nucl. Sci. 20, 435 (1970)
- 10) Gelius, U.: in D.A. Shirley (Ed.): Electron Spectroscopy, Amsterdam-London, North Holland Publishing Company 1972
- 11) Schwartz, M.E., Switalski, J.D., Stronski, R.E.: in D.A. Shirley (Ed.): Electron Spectroscopy, Amsterdam-London, North Holland Publishing Company 1972
- 12) Shirley, D.A.: Adv. Chem. Phys. 23, 85 (1973)
- 13) Basch, H.: J. Electron Spectr. 5, 463 (1974)
- 14) Jörgensen, C.K.: Structure and Bonding 24, 1 (1975)
- 15) Hollander, J.M., Jolly, W.L.: Accounts chem. Res. 3, 193, (1970)
- 16) Bremser, W.: Fortschr. chem. Forsch. 36, 1 (1973)
- 17) Nordling, C.: Angew. Chem. 84, 144 (1972)
- 18) Hercules, D.M.: Anal. Chem. 42, 20 A (1970)
- 19) Jörgensen, C.K.: Chimia 25, 213 (1971)

- 20) Brügel, W.: Z. Anal. Chem. 263, 272 (1973)
- 21) Fadley, C.S.: in Dekeyser, W., Fiermans, L., Vanderkelen, G., Vennik, J. (Eds.): Electron Emission Spectroscopy, Dordrecht (Holland), Reidel 1973
- 22) Clark, D.T.: in Dekeyser, W., Fiermans, L., Vanderkelen, G., Vennik, J. (Eds.): Electron Emission Spectroscopy, Dordrecht (Holland), Reidel 1973
- 23) Hercules, D.M.: Anal. Chem. 44, 106 R (1972)
- 24) Hercules, D.M.: Anal. Chem. 46, 133 R (1974)
- 25) Cheng, K.L., Prather II, J.W.: CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 5, 37 (1975)
- 26) Swingle, R.S., Riggs, W.M.: CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 5, 267 (1975)
- 27) Hercules, D.M.: Anal. Chem. 48, 294 R (1976)
- 28) Ellison, F.O., White, M.G.: J. chem. Ed. 53, 430 (1976)
- 29) Hagström, S.B.M., Fadley, C.S.: in L.V. Azároff (Ed.): X-Ray Spectroscopy, New York, McGraw-Hill 1974
- 30) Kittel, C.: Einführung in die Festkörperphysik, 2. Aufl., München-Wien, Oldenburg 1969
- 31) Ertl, G.: Angew. Chemie 88, 423 (1976)
- 32) Gelius, U., Hedén, P.F., Hedman, J., Lindberg, B.J., Manne, R., Nordberg, R., Nordling, C., Siegbahn, K.: Physica Scripta 2, 70 (1970)
- 33) Fahlman, A., Hamrin, K., Hedman, J., Nordberg, R., Nordling, C., Siegbahn, K.: Nature 210, 4 (1966)
- 34) Fahlman, A., Carlsson, R., Siegbahn, K.: Arkiv Kemi 25, 301 (1966)
- 35) Hinze, J., Jaffé, H.H.: J. Amer. Chem. Soc. 84, 540 (1962)
- 36) Hinze, J., Whitehead, M.A., Jaffé, H.H.: J. Amer. Chem. Soc. 85, 148 (1963)
- 37) Hinze, J., Jaffé, H.H.: Can. J. Chem. 41, 1315 (1963)
- 38) Klopman, G.: J. Amer. Chem. Soc.: 86, 1463 (1964)
- 39) Evans, R.S., Huheey, J.E.: J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 373, 383, 777 (1970)

- 40) Jolly,W.L., Berry,W.B.: J.Amer.Chem.Soc.: 25, 5442 (1973)
- 41) Jolly,W.L., Berry,W.B.: Inorg.Chem. 13, 2686 (1974)
- 42) Pauling,L.: Die Natur der chemischen Bindung, 2.Aufl., Weinheim, Verlag Chemie 1964
- 43) Hendrickson,D.N., Hollander,J.M., Jolly,W.L.: Inorg.Chem. 8, 2642 (1969)
- 44) Davis,D.W., Shirley,D.A.: J.Electron Spectr. 3, 137 (1974)
- 45) Dewar,M.J.S., Lo,D.H.: Chem.Phys.Lett. 33, 298 (1975)
- 46) Adams,D.B., Clark,D.T.: Theor.Chim.Acta 31, 171 (1973)
- 47) Connor,J.A., Hillier,I.H., Wood,M.H., Barber,M.J.: J.Chem.Soc.Faraday Trans.2 70, 1040 (1974)
- 48) Banna,M.S., Mills,B.E., Davis,D.W., Shirley,D.A.: J.Chem. Phys. 61, 4780 (1974)
- 49) Barinski,R.L., Nefedow,W.I.: Röntgenspektroskopische Bestimmung der Atomladung in Molekülen, Weinheim, Verlag Chemie 1969
- 50) Fadley,C.S., Hagström,S.B.M., Klein,M.P., Shirley,D.A.: J.Chem.Phys. 48, 3779 (1968)
- 51) Clark,D.T., Feast,W.J.: J.Macromol.Sci.-Revs.Macromol. Chem. C12, 191 (1975)
- 52) Jolly,W.L., Hendrickson,D.N.: J.Amer.Chem.Soc. 92, 1863 (1970)
- 53) Jolly,W.L.: in D.A.Shirley(Ed.): Electron Spectroscopy, Amsterdam-London, North Holland Publishing Company 1972
- 54) Fadley,C.S., Shirley,D.A., Freeman,A.J., Bagus,P.S., Mallow,J.V.: Phys.Rev.Lett. 23, 1397 (1969)
- 55) Fadley,C.S., Shirley,D.A.: Phys.Rev. A2, 1109 (1970)
- 56) Slater,J.C.: Quantum Theory of Atomic Structure, Vol.II, New York, McGraw Hill 1960
- 57) Novakov,T., Hollander,J.M.: Phys.Rev.Lett. 21, 1133 (1969)
- 58) Krause,M.O., Carlson,T.A., Dismukes,R.D.: Phys.Rev. 170, 37 (1968)
- 59) Steinhardt,R.G., Serfass,E.J.: Anal.Chem. 23, 1585 (1951)

- 60) Riggs, W.M., Parker, M.J.: in Czanderma, A.W. (Ed.): Methods of Surface Analysis, Vol. 1, Amsterdam, Elsevier 1975
- 61) Scofield, J.H.: J. Electron Spectr. 8, 129 (1976)
- 62) Wagner, C.D.: Anal. Chem. 44, 1050 (1972)
- 63) Nefedov, I.V., Sergushin, N.P., Band, I.M., Trzhaskovskaya, M.B.: J. Electron Spectr. 2, 383 (1973)
- 64) Nefedov, I.V., Sergushin, N.P., Salyn, Y.V., Band, I.M., Trzhaskovskaya, M.B.: J. Electron Spectr. 7, 175 (1975)
- 65) Jörgensen, C.K., Berthou, H.: Chem. Soc. Faraday Discuss. 54, 269 (1973)
- 66) Berthou, H., Jörgensen, C.K.: Anal. Chem. 47, 482 (1975)
- 67) Janghorbani, M., Vulli, M., Starke, K.: Anal. Chem. 47, 482 (1975)
- 68) Janghorbani, M., Vulli, M., Starke, K.: Anal. Chim. Acta 82, 121 (1976)
- 69) Siegbahn, K.: in D.A. Shirley (Ed.): Electron Spectroscopy, Amsterdam-London, North Holland Publishing Company 1972
- 70) Siegbahn, K.: J. Electron Spectr. 5, 3 (1974)
- 71) Krause, M.O.: in B. Crasemann (Ed.): Atomic Inner-Shell Processes, Vol. 2, New York, Academic Press 1975
- 72) Orchard, A.F.: in P. Day (Ed.): Electronic States of Inorganic Compounds: New Experimental Techniques, Dordrecht-Holland, Reidel 1975
- 73) Tracy, J.C.: in Dekeyser, W., Fiermans, L., Vanderkelen, G., Vennik, J. (Eds.): Electron Emission Spectroscopy, Dordrecht (Holland), Reidel 1973
- 74) Johansson, G., Hedman, J., Berndtsson, A., Klasson, M., Nilsson, R.: J. Electron Spectr. 2, 295 (1973)
- 75) Parrat, L.G.: Rev. Mod. Phys. 31, 616 (1975)
- 76) Wertheim, G.K.: J. Electron Spectr. 6, 239 (1975)
- 77) Aseltine, J.A.: Transform Methods in Linear Systems Analysis, New York, McGraw Hill 1958
- 78) Courant, R., Hilbert, D.: Methoden der Mathematischen Physik, Bd. I, 3. Auflg., Berlin, Springer 1968

- 79) Zachmann, H.G.: Mathematik für Chemiker, 2. Auflage, Weinheim, Verlag Chemie 1974
- 80) Champeney, D.C.: Fourier Transforms and their Physical Applications, New York, Academic Press 1973
- 81) Beatham, N., Orchard, A.F.: J. Electron Spectr. 2, 129 (1976)
- 82) Stokes, A.R.: Proc. Phys. Soc. 61, 382 (1949)
- 83) Wyatt, J.F., Hillier, I.H., Saunders, V.R., Connor, J.A.: J. Chem. Phys. 54, 5311 (1971)
- 84) Finn, P., Jolly, W.L.: Inorg. Chem. 11, 1434 (1972)
- 85) Sharma, J., Gora, T., Rimstidt, J.D., Staley, R.: Chem. Phys. Lett. 15, 232 (1972)
- 86) Fritzer, H.P., Clark, D.T., Woolsey, I.S.: Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 247 (1974)
- 87) Schomaker, V., Stevenson, D.P.: J. Amer. Chem. Soc. 63, 37 (1941)
- 88) Dori, Z., Ziolo, R.F.: Chem. Rev. 73, 247 (1973)
- 89) Patai, S. (Ed.): The Chemistry of the azido group, London, Interscience 1971
- 90) Lee, T.H., Colton, R.J., White, M.G., Rabalais, J.W.: J. Amer. Chem. Soc. 97, 4845 (1975)
- 91) Kutzelnigg, W.: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 1, Weinheim, Verlag Chemie 1975
- 92) Varenkamp, H.: Chem. i. u. Zeit 8, 112 (1974)
- 93) Cotton, F.A., Wilkinson, G.: Anorganische Chemie, Weinheim, Verlag Chemie 1967
- 94) Schmid, G., Bätzel, V., Stutte, B.: J. Organometal. Chem. 113, 67 (1976)
- 95) Schmid, G.: Private Mitteilung
- 96) Jolly, W.L.: AAK der Universität Göttingen 1976
- 97) Lauher, J.W., Lester, J.E.: Inorg. Chem. 12, 244 (1973)
- 98) Schmid, G., Ritter, G., Debaerdemaker, T.: Chem. Ber. 108, 3008 (1975)
- 99) Ritter, G.: Dissertation Marburg 1975

- 100) Lindberg,B.J., Hamrin,K., Johansson,G., Gelius,U., Fahlman,A., Nordling,C., Siegbahn,K.: Physica Scripta 1, 286 (1970)
- 101) Cox,L.E., Hercules,D.M.: J.Electron Spectr. 1, 193 (1973)
- 102) Blackburn,J.R., Nordberg,R., Stevie,F., Albridge,R.G., Jones,M.M.: Inorg.Chem. 2, 2374 (1970)
- 103) Schmutzler,R.W., Hoshino,H., Fischer,R., Hensel,F.: Ber.Bunsenges. 80, 107 (1976)
- 104) Hoshino,H., Schmutzler,R.W., Hensel,F.: Physics Lett. 51A, 7 (1975)
- 105) Schmutzler,R.W., Fischer,R., Hoshino,H., Hensel,F.: Physics Lett. 55A, 67 (1975)
- 106) Overhof,H., Fischer,R., Vulli, M., Hensel,F.: Ber.Bunsenges. 80, 871 (1976)
- 107) Overhof,H., Knecht,J., Fischer,R., Hensel,F.: Im Druck
- 108) Schmidbaur,H., Mandl,J.R., Wagner,F.E., Van de Vondel, D.F., Van der Kelen,G.P.: Chem.Comm. 170 (1976)
- 109) Fitzky,H.G., Wendisch,D., Holm,R.: Angew.Chem. 84, 1037 (1972)
- 110) Jack,J.J., Hercules,D.M.: Anal.Chem. 43, 729 (1971)
- 111) Klaus,H.: Diplomarbeit Marburg 1976
- 112) Pople,J., Beverridge,D.: Approximate Molecular Orbital Theory, New York: Mc Graw Hill 1970
- 113) Brundle,C.R.: J.Vac.Sci.Technol. 11, 212 (1974)
- 114) Schwochow,G., Puppe,L.: Angew.Chem. 87, 659 (1975)
- 115) Breck,D.W., Eversole,W.G., Milton,R.M., Reed,T.B., Thomas, T.L.: J.Amer.Chem.Soc. 78, 5963 (1956)
- 116) Seff,K.: Accounts Chem.Res. 2, 121 (1976)
- 117) Delgass,W.N., Hughes,T.R., Fadley,C.S.: Catalysis Rev. 4, 199 (1971)
- 118) Kiselev,A.G., Yashin,Ya.I.: Russian J.Phys.Chem. 40, 507 (1966)

- 119) Minachev, X.M., Antoschin, G.V., Chapiro, E.S., Ikarov, I.: Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 2, 2131 (1973)
- 120) Minachev, X.M., Antoschin, G.V., Chapiro, E.S., Navrousov, T.A.: Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 2, 2134 (1973)
- 121) Tempere, J. Fr., Delafosse, D., Contour, J. P.: Chem. Phys. Lett. 33, 95 (1975)
- 122) Knecht, J., Stork, G.: Z. Anal. Chem. im Druck (1976)
- 123) Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G.: Adv. Chem. Ser. 102, 217 (1972)
- 124) Knecht, J., Stork, G.: Z. Anal. Chem. im Druck
- 125) Knecht, J., Stork, G.: Z. Anal. Chem. im Druck
- 126) Vansant, E. F., Lunsford, J. H.: Adv. Chem. Ser. 121, 441 (1973)
- 127) Krebs, H.: Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie, Stuttgart, Enke 1968
- 128) Flanigen, E. M., Grove, R. W.: Adv. Chem. Ser. 101, 76 (1971)
- 129) McNicol, B. D., Pott, G. T., Loos, K. R.: J. Phys. Chem. 23, 3388 (1972)
- 130) Reed, T. B., Breck, D. W.: J. Amer. Chem. Soc. 78, 5972 (1956)
- 131) Ward, J. W.: Adv. Chem. Ser. 101, 380 (1971)
- 132) McIntyre, N. S., Cook, M. G.: Anal. Chem. 47, 2208 (1975)
- 133) Klier, K.: Catalysis Rev. 1, 207 (1967)
- 134) Carver, J. C., Schweitzer, G. K., Carlson, T. A.: J. Chem. Phys. 57, 973 (1972)
- 135) Brinen, J. S.: Accounts chem. Res. 2, 86 (1976)
- 136) Brinen, J. S.: J. Electron Spectr. 5, 377 (1974)
- 137) Hollemann-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81. - 90. Aufl., Berlin, De Gruyter, 1976
- 138) Nicholls, C. J., Urch, D. S., Kay, A. N. L.: J. Chem. Soc. D 1198 (1972)
- 139) Weast, R. C. (Ed.): Handbook of Chemistry and Physics, 50 th Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland 1970

- 140) Nefedov, V.I., Salyn, Ya.V., Maiorova, A.G., Nazarova, L.A., Baranovskii, I.B.: Russ. J. Inorg. Chem. 19, 1353 (1974)
- 141) Coburn, J.W., Kay, E.: CRC Crit. Rev. Solid State Sci. 4, 561 (1974)
- 142) Wehner, G.K., Hajicek, D.J.: J. Appl. Phys. 42, 1145 (1971)
- 143) Kraft, G.: Z. Anal. Chem. 238, 321 (1968)
- 144) Kraft, G., Dosch, H.: Erzmetall 21, 308 (1968)
- 145) Kraft, G., Dosch, H.: Erzmetall 21, 506 (1968)
- 146) Kraft, G.: Z. Anal. Chem. 245, 58 (1969)
- 147) Kraft, G., Dosch, H.: Z. Anal. Chem. 249, 93 (1970)
- 148) Kainz, G., Sontag, G.: Z. Anal. Chem. 269, 267 (1974)
- 149) Kraft, G., Fischer, J.: Indikation von Titrationen, Berlin-New York, De Gruyter 1972
- 150) Bancroft, G.M., Adams, I., Coatsworth, L.L., Bennewitz, C.D., Brown, J.D., Westwood, W.D.: Anal. Chem. 47, 586 (1975)
- 151) Kim, K.S., Winograd, N., Davis, R.E.: J. Amer. Chem. Soc. 93, 6296 (1971)
- 152) Jörgensen, C.K.: Theor. Chim. Acta 24, 241 (1972)
- 153) Levason, W., McAuliffe, C.A.: Coord. Chem. Rev. 7, 353 (1972)

Lebenslauf

12. März 1946	geboren als Sohn des Landwirts Josef Knecht und seiner Ehefrau Theresia Knecht, geb. Selzer, in Hallenberg/Westf.
Ostern 1952 bis Ostern 1957	Besuch der Volksschule in Braunshausen, Krs. Brilon
Ostern 1957 bis Ostern 1966	Besuch des Realgymnasiums Edertalschule in Frankenberg
17. Februar 1966	Reifeprüfung
SS 1966	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität Marburg
Oktober 1966 bis September 1968	Unterbrechung des Studiums durch Ableistung des Wehrdienstes
Ab Oktober 1968	Fortsetzung des Chemie-Studiums in Marburg
3. Juni 1970	Diplomchemiker - Vorprüfung
23. Oktober 1972	Diplomchemiker - Hauptprüfung
November 1972 bis Juni 1973	Anfertigung der Diplomarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Stork
28. Juni 1973	Aushändigung der Diplom - Urkunde
29. Juli 1973	Heirat mit Gisela Kinold
November 1973 bis Oktober 1974	Tätigkeit als Fachbereichsreferent
Februar 1975 bis November 1976	Anfertigung der vorliegenden Dissertation

Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke danke ich für anregende Diskussionen und die Bereitstellung der Azide. Ebenso gilt mein Dank den Herren Professoren Dr. F. Hensel und Dr. G. Schmid für das Überlassen von Substanzen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Bär, Bäßler, Berndt, Bock, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Lorberth, Madelung, Mahr, Nöth, Pfeil, Reichardt, Reinen, Schäfer, Schmid, Schmidt, Schweig, Seelig, Stork, Walcher.

